

**SYNTHESE UND UMLAGERUNGSREAKTIONEN
VON BENZO[b]THIEPIN- UND BENZO[b]-
THIEPIN-1.1-DIOXID-DERIVATEN**

von
Helmut Westernacher
aus
Kirchfarrnbach

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546208_0013

**SYNTHESE UND UMLAGERUNGSREAKTIONEN
VON BENZO[b]THIEPIN- UND BENZO[b]-
THIEPIN-1.1-DIOXID-DERIVATEN**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Helmut Westernacher

aus

Kirchfarrnbach

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Universitätsdozent Dr. H. Hofmann
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Meinen lieben Eltern

Meinem verehrten Lehrer, Univ. Doz. Dr. Hans Hofmann,
danke ich herzlich für die Überlassung des Themas
und die wohlwollende Förderung der Arbeit.

Besonderen Dank schulde ich dem Stipendien-Fonds der
deutschen chemischen Industrie für die Gewährung eines
Promotionsstipendiums.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
Zusammenfassung	1
A. THEORETISCHER TEIL	2
I) Oxepine und Thiepine	2
1. Versuche in der Literatur zur Darstellung der Siebenringheterocyclen	4
a) Oxepine	4
b) Thiepine	6
c) Thiepin-1.1-dioxide	9
II) Ausgang und Zielsetzung der Arbeit	10
III) Diskussion der eigenen Ergebnisse	15
1. Die Struktur der als Ausgangsmaterial dienenden 3-Benzyliden-4-chromanone sowie ihrer S- und SO ₂ -Analoga	15
2. Die Epoxidation der Benzylidenketone I - XVII zu den Oxidoketonen	19
3. Die Struktur der Oxidoketone	26
4. Darstellung, Struktur und Eigenschaften eines Sulfoxid-Oxidoketons	29
5. Darstellung, Struktur und Eigenschaften eines 1-Selena-Oxidoketons	32
6. Darstellung, Struktur und Eigenschaften der 1.3-Diketone	32
7. Darstellung und Eigenschaften der aus den Diketonen abgeleiteten Enolacetate	40
8. Die Umlagerungsreaktionen der Dienolacetate	44

a) Die thermische Umlagerung der Verbindungen 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-benzo[b]thiepin (LIV) und 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-Benzo[b]thiepin- 1.1-dioxid (LV)	45
b) Thermische Umlagerung in Gegenwart eines gleichgewichtverschiebenden Acylierungs- mittels	45
c) Umlagerung der Dienolacetate unter dem Ein- fluß von UV-Strahlung	50
9. Versuche zur Darstellung von 1-Thia-brasilin	53
 B. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE	 55
1. Die 3-Benzyliden-4-chromanone	55
2. Die 3. α -Oxidoketone	60
3. Die 1.3-Diketone	63
4. Der Abbau der Diketone mit Natriumalkoholat	66
5. Darstellung, Struktur und Eigenschaften der Enolacetate	68
a) Das Monoenolacetat mit Sulfoxid-Funktion	68
b) Die Dienolacetate	72
6. Die Umlagerung der Dienolacetate	74
a) Die rein thermische Umlagerung	74
b) Die thermische Umlagerung in Gegenwart eines gleichgewichtverschiebenden Acylierungs- mittels	74
c) Die Umlagerung unter dem Einfluß von UV- Strahlung	77
7. Die Versuche zur Darstellung von 1-Thia-brasilin	78

	Seite
C. EXPERIMENTELLER TEIL	81
Die Darstellung der Benzylidenverbindungen	82
Die Darstellung der Epoxide	88
Die Umsetzung von Epoxiden in flüssigem Chlorwasserstoff	95
Der Oxydationsversuch von 3-Hydroxy-3-(α -chlorbenzyl)-1-thia-4-chromanon (LXIV) mit Chromtrioxid in Pyridin	97
Die Umsetzung von Epoxiden in Eisessig	97
Die Darstellung der Diketone	98
Die Darstellung der Diacetate	101
Die Umlagerung der Sulfondiketone mit Natriumacetat/Acetanhydrid	104
Der Abbau von 1-Phenyl-2a-acetyl-2.2a-dihydrocyclobutadieno[3.4-b]thionaphthen-2-on-3.3-dioxid (LVIII)	105
Das Behandeln der Diketone mit Natriumalkoholat	107
Die thermische Behandlung der Diacetate	108
Die photochemischen Umwandlungen	109
Die Versuche mit den Sulfoxid-Verbindungen	111
Die Versuche zur Darstellung von 2-Methyl-4-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-benzo[b]thiepin-3.5-dion (LXXV)	114
Die Reduktion von 5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydrobenzo[b]thiepinon-(3) (LXXVI)	115
Die Versuche zur Synthese von 1-Thia-brasilin	115
LITERATURVERZEICHNIS	117

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Darstellung substituierter "Benzo[b]-7-Ringheterocyclen" durch Ringerweiterung von 3. α -Oxido-benzo[b]-6-Ringheterocyclen wurde in allen Stufen kritisch untersucht. Dabei wurde gefunden, daß sowohl die als Ausgangsmaterial dienenden 3-Benzyliden-benzo[b]-6-Ringheterocyclen, wie auch die davon abgeleiteten 3. α -Oxidoverbindungen cis- Konfigurationen besitzen.

Die Darstellung von Benzo[b]-7-Ringheterocyclen mit Sulfoxid- bzw. Selenidgruppierung gelang nicht, da in beiden Fällen bevorzugt Konkurrenzreaktionen an Stelle der gewöhnlichen Ringerweiterung abliefen.

Die Enolisierungstendenz der durch obige Umlagerung erhaltenen heterocyclischen 7-Ringdiketone wurde untersucht. Nur bei Vorliegen der Sulfonfunktion als Heteroatom konnte eine Enolisation festgestellt werden.

Aus den heterocyclischen 7-Ringdiketonen wurden die entsprechenden Dienolacetate dargestellt. Ihre Umlagerung wurde untersucht:

1. rein thermisch,
2. thermisch in Gegenwart eines gleichgewichtverschiebenden Acylierungsmittel und
3. unter dem Einfluß von UV-Bestrahlung.

Dabei wurden bei den Verbindungen mit 8 π -Elektronen im heterocyclischen Ring Umlagerung nach dem Schema "7 $\rightarrow$ 6 + 3" gefunden.

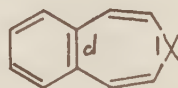
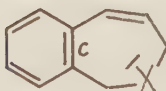
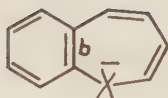
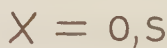
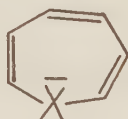
Bei der Sulfonverbindung mit 6 π -Elektronen im heterocyclischen Ring trat Umlagerung nach dem Schema "7 $\rightarrow$ 5 + 4" ein. Erwartungsgemäß war das bei der thermischen Ringverengung "7 $\rightarrow$ 5 + 4" erhaltene Reaktionsprodukt unterschiedlich zu dem durch UV-Bestrahlung erhaltenen.

Für 1-Thia-brasilin-trimethyläther wird eine Synthese angegeben.

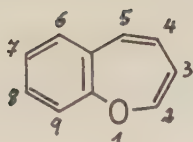
A. T H E O R E T I S C H E R T E I L

I) Oxepine und Thiepine

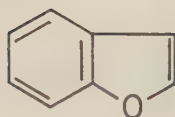
Oxepine und Thiepine sind der systematischen Nomenklatur zufolge¹⁾ 7-Ring-Heterocyclus, welche im Ringsystem ein Sauerstoff- bzw. ein Schwefelatom sowie die maximal mögliche Zahl von C=C - Doppelbindungen enthalten. Es bilden die 6 π -Elektronen der drei Doppelbindungen und ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms zusammen ein 8 π -Elektronensystem. Durch Ankondensieren eines Benzolringes an den 7-Ring-Heterocyclus gelangt man zu Benzooxepinen bzw. Benzothiepinen, wobei grundsätzlich drei Möglichkeiten für diese Kondensation gegeben sind:



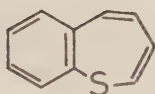
doch enthalten nur Benzo[b]oxepin bzw. Benzo[b]thiepin und Benzo[d]oxepin bzw. Benzo[d]thiepin ein konjugiertes 8 π -Elektronensystem. Gegenstand dieser Untersuchungen sind Abkömmlinge des Benzo[b]oxepins und Benzo[b]thiepins und des davon abgeleiteten Sulfons, die man formal als die nächsthöheren Vinylogen des Benzo[b]furans und Benzo[b]thiophens bzw. dessen Sulfons ansehen kann.



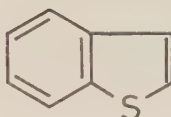
Benzo[b]oxepin



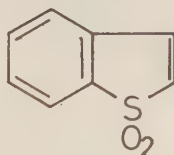
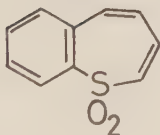
Benzo[b]furan



Benzo[b]thiepin



Benzo[b]thiophen



Benzo[b]thiepin-1,1-dioxid Benzo[b]thiophen-1,1-dioxid

Die durch diese einfache Vinylogie-Betrachtung aufgeworfene Frage nach den Eigenschaften dieser 7-Ringverbindungen wird dadurch besonders interessant, daß der Heterocyclus 8 π -Elektronen enthält und nach der erweiterten

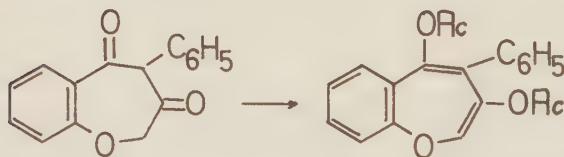
HÜCKEL-Regel keine aromatischen Eigenschaften zeigen sollte²⁾.

1. Versuche in der Literatur zur Darstellung der Siebenringheterocyklen

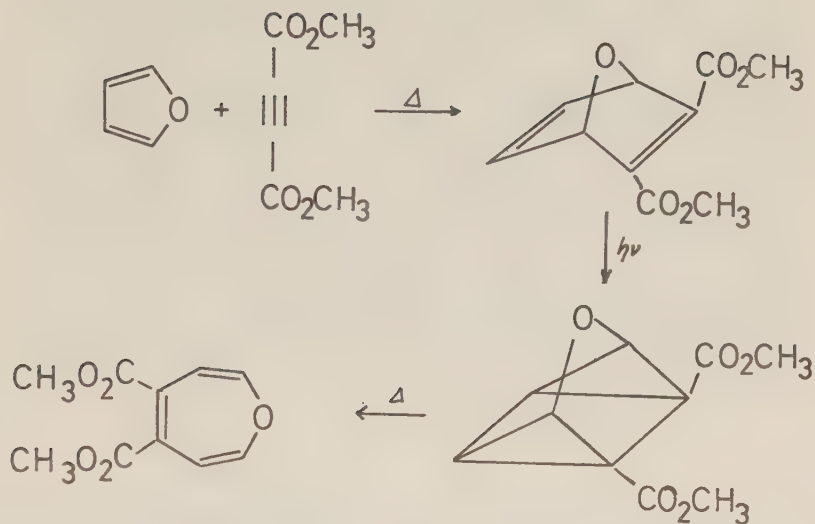
a) Oxepine

In einem Übersichtsartikel³⁾ hat W. LÜRKEN und E. MÜLLER die Darstellung und Eigenschaften von Oxepinen zusammengefaßt und dabei die Literatur bis 1965 berücksichtigt. Es soll also hier nur auf die Veröffentlichungen nach 1965 eingegangen werden.

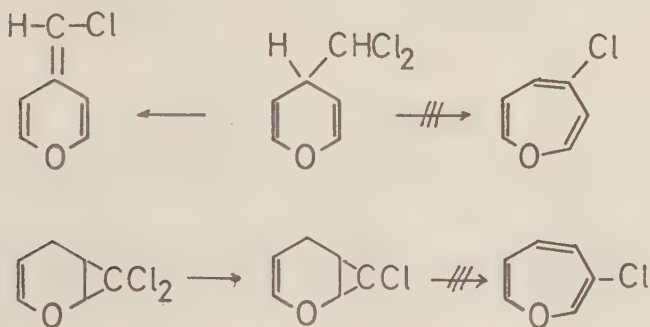
Durch Acetylieren von 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro- benzo[b]oxepin-3.5-dion mit Acetanhydrid in Pyridin ist es H. HOFMANN⁴⁾ gelungen, das entsprechend substituierte Benzo[b]oxepin zu erhalten.



H. PRINZBACH u. Mitarb.⁵⁾ ist es geglückt nach folgendem Schema ein 4.5-disubstituiertes Oxepin zu erhalten.

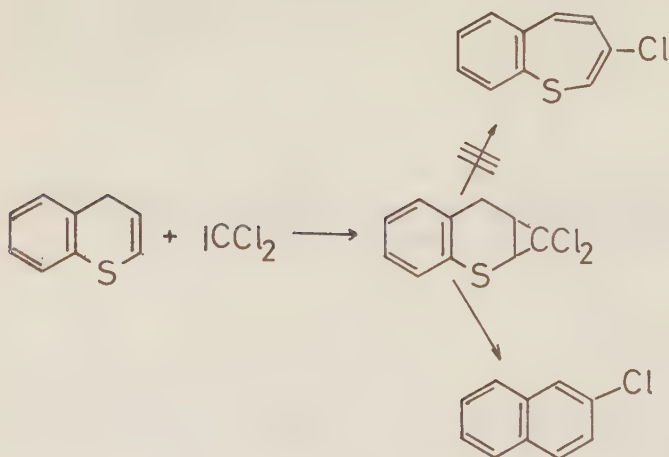


Dagegen führten die Syntheseveruche von K. DIMROTH u. Mitarb.⁶⁾ nicht zu den erwarteten Oxepinen.



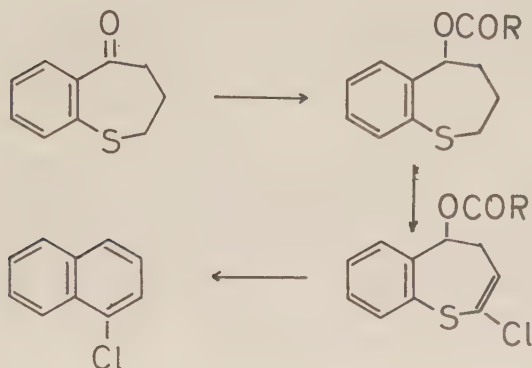
b) Thiepine

Nach früheren Versuchen verschiedener Autoren zur Darstellung von Thiepinen, Benzo[d]thiepinen und Dibenzothiepinen stammt der erste publizierte Versuch zur Synthese eines Benzo[b]thiepin-Derivates von W.E. PARHAM und R. KONCOS⁷⁾. Die Addition von Dichlorcarben an 4H-1-Thiachromen lieferte mit guter Ausbeute die erwartete Dichlorcyclopropanverbindung, welche sich jedoch als unerwartet stabil zeigte. Erst beim Erhitzen in Chinolin auf 210° trat Umlagerung des Cyclopropanringes ein, jedoch nicht zu dem erwarteten 3-Chlor-benzo[b]thiepin, sondern zu 2-Chlor-naphthalin.

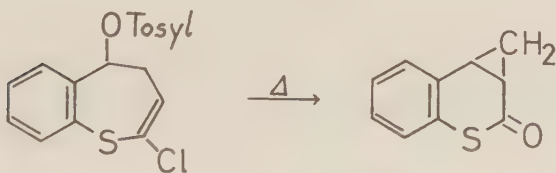


V.S. TRAYNELIS und I.R. LIVINGSTON⁸⁾ versuchten durch Pyrolyse von 2-Chlor-5-acetoxy-4,5-dihydro-benzo[b]thiepin

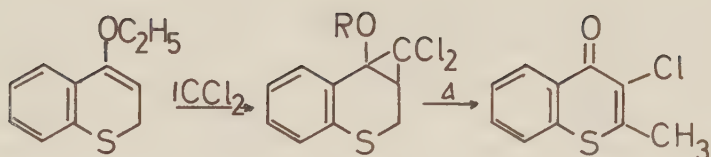
zu gelangen, doch sie erhielten durch Umlagerung nur 1-Chlornaphthalin und α -Naphthyldisulfid.



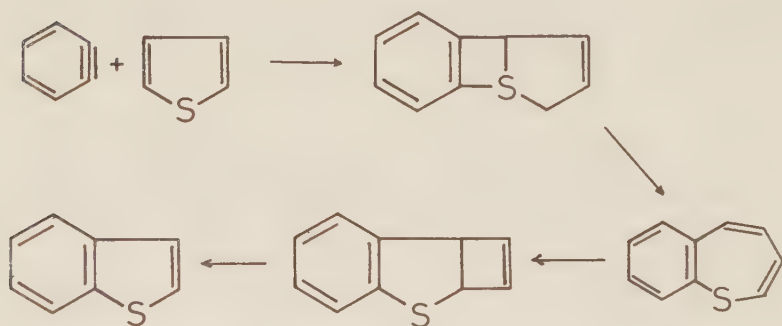
Die Umwandlung des entsprechenden Tosylates dagegen brachte 1-Thia-3.4-methano-3.4-dihydro-cumarin⁸⁾.



Ebenfalls einen Sechsring-Heterocyclus haben W.E. PARHAM und M.D. BHAVSAR⁹⁾ an Stelle des gewünschten Benzo[b]thiepins bei folgender Reaktion erhalten. 1-Thia-4-äthoxy-2H-chromen lieferte mit Dichlorcarben die übliche Cyclopropanverbindung. Beim Erhitzen in Chinolin auf 210° lagerte sich diese um zu 1-Thia-2-methyl-3-chlor-chromon.



E.K. FIELDS und S. MEYERSON¹⁰⁾ pyrolysierten Phthal-säure-anhydrid in Gegenwart von Thiophen, wobei das intermediär entstandene Arin sofort von Thiophen abgefangen wurde. Dabei erhielten sie unter anderem Benzo[b]thiophen. Die Bildung dieser Verbindung stellten sie sich nach folgendem Schema vor. Sie erhielten

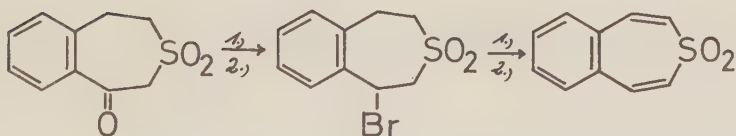


dabei als instabiles Zwischenprodukt Benzo[b]thiepin. Das erste Benzo[b]thiepin-derivat stellten H. HOFMANN und H. WESTERNACHER¹¹⁾ dar, indem sie 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-benzo[b]thiepin-3.5-dion mit Acetanhydrid in Pyridin umsetzten.

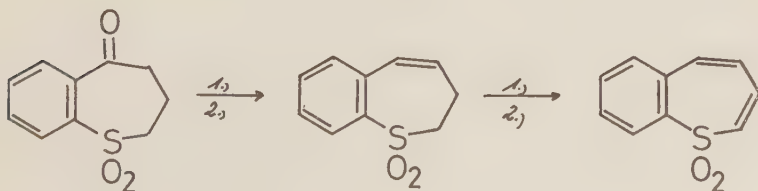


c) Thiepin-1.1-dioxide

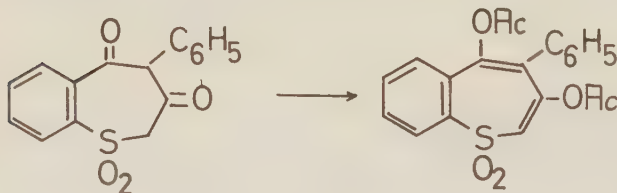
W.E. TRUCE und F.G. LOTSPEICH¹²⁾ stellten 1956 ein Benzo[d]thiepin-1.1-dioxid auf folgendem Wege dar.



Die Synthese eines Benzo[b]thiepin-1.1-dioxids gelang V.G. TRAYNELIS und R.F. LOVE¹³⁾ nach folgenden Reaktionsschritten.

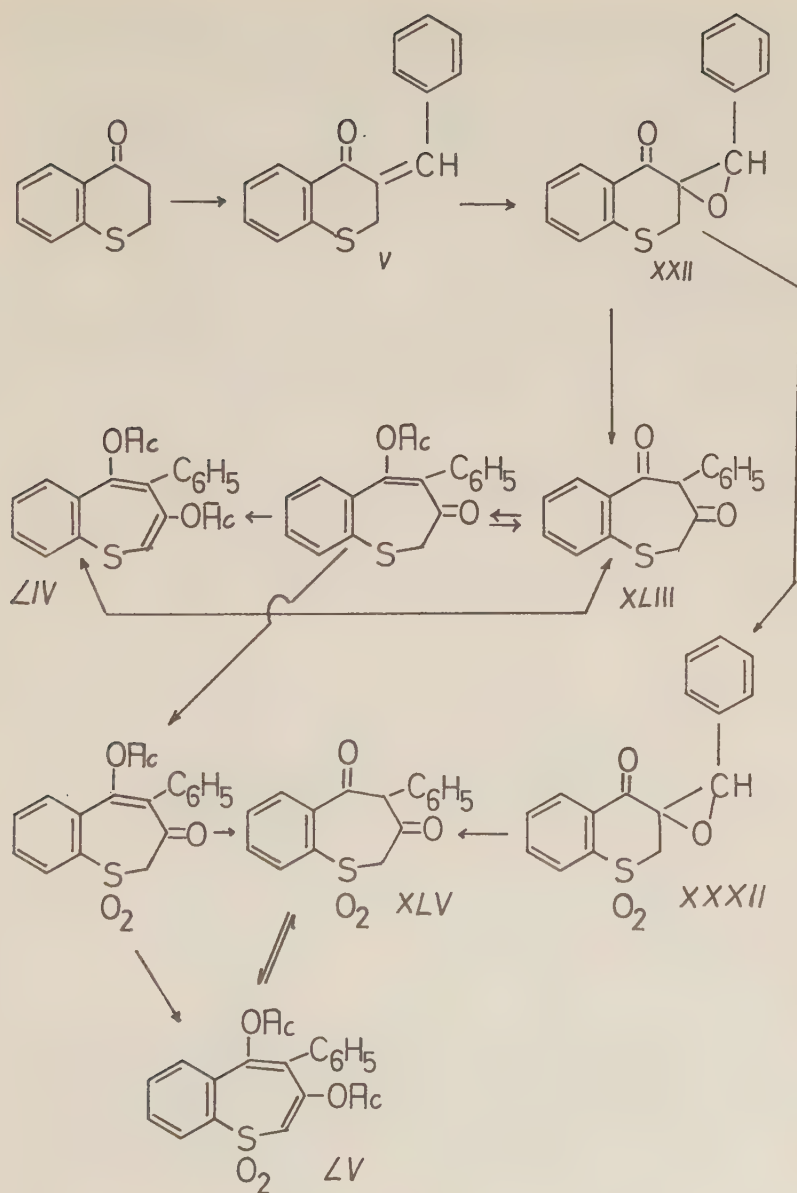


H. HOFMANN und H. WESTERNACHER stellten ein Benz[b]thiepin-1.1-dioxid-Derivat durch Acetylieren von 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydrobenzo[b]thiepin-3.5-dion-1.1-dioxid mit Acetanhydrid in Pyridin dar.



II) Ausgang und Zielsetzung der Arbeit

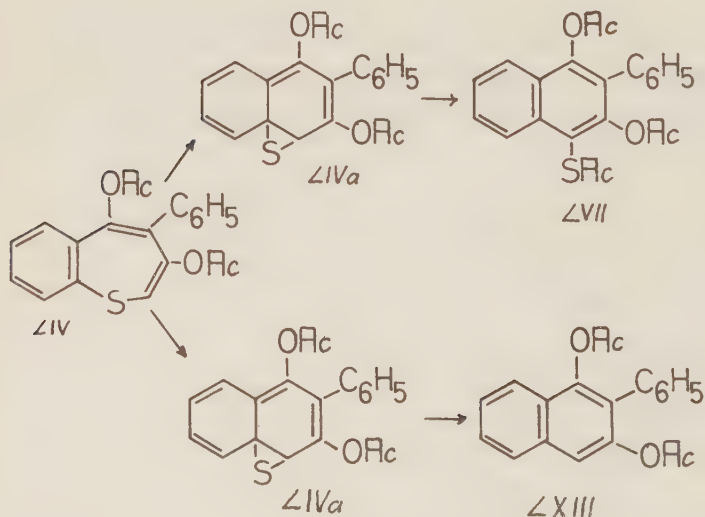
In der Diplomarbeit von H. WESTERNACHER¹⁴⁾ wurde gezeigt, daß sich 1-Thia-4-chromanon auf dem Weg V → XXII → XLIII mit sehr guter Ausbeute in das 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-benzo[b]thiepin (LIV) umwandeln läßt.



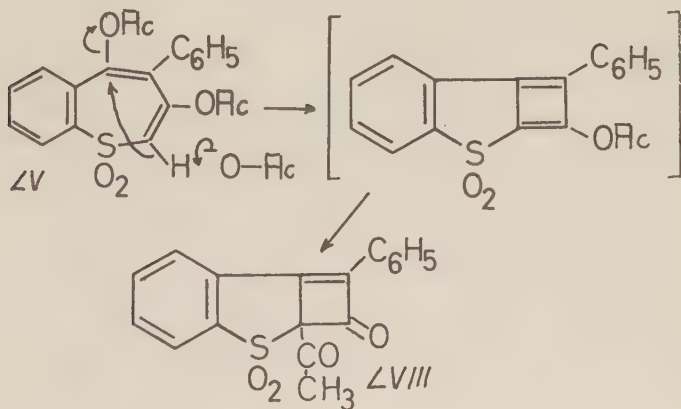
Durch Oxydation des Sulfid-Oxidoketons (XXII) mit Wasserstoffperoxid in Eisessig zum analogen Sulfon-Oxidoketon (XXXII) konnte der Weg ausgebaut werden zur Darstellung des 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-benzo[b]thiepin-1.1-dioxid(LV).

Die Verbindungen LIV und LV sind somit einander analog und unterscheiden sich nur in der Sulfid- bzw. Sulfonfunktion. Dagegen zeigten sie außerordentlich unterschiedliche Umlagerungsreaktionen.

a) Verbindung LIV lieferte beim Kochen mit Natriumacetat in Acetanhydrid unter Rückfluß ein Ringverengungsprodukt, welches noch Schwefel enthielt, Thioessigsäure-S-(2.4-diacetoxy-3-phenyl-1-naphthyl-)ester (LVII). Beim Erwärmen von LIV mit Acetanhydrid in Pyridin auf ca. 70° trat dagegen Ringverengung unter Eliminierung von Schwefel ein, wobei 1.3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin (LXIII) entstand. Es wurde vermutet, daß beide Umlagerungen über das gleiche, hypothetische Intermediärprodukt (LIVa) ablaufen.



b) Verbindung LV lieferte dagegen eine Verbindung, der einstweilen die Struktur eines 1-Phenyl-2a-acetyl-2.2a-dihydro-cyclobutadieno[3.4.-b]thionaphthen-2-on-3.3-dioxids zugeordnet worden war. Die Umlagerung wurde folgendermaßen formuliert.

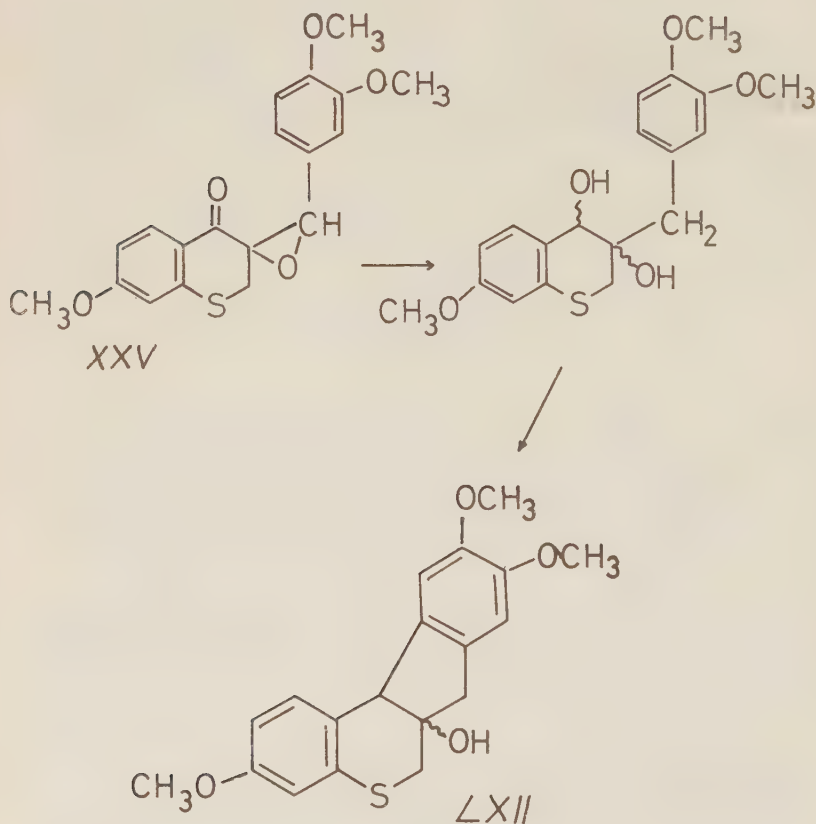


Die 8 π -Elektronen im Hetero-Siebenring enthaltende Verbindung LIV erlitt also eine Ringverengung nach dem Schema $7 \rightarrow 6 + 3$ mit anschließender Folgereaktion. Die nur 6 π -Elektronen im Hetero-Ring enthaltende Verbindung LV wurde dagegen nach dem Schema $7 \rightarrow 5 + 4$ umgewandelt.

Dieser Unterschied ist auffallend und überaus interessant, weil man ihn in Zusammenhang bringen kann mit einer unterschiedlichen cyclischen Wechselwirkung in den 8 π - und den 6 π -Ringsystemen.

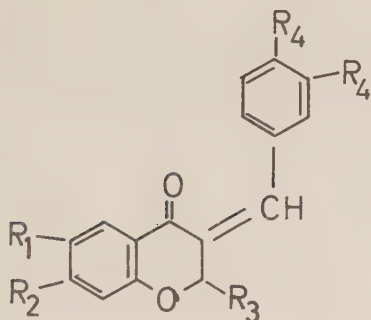
Daher sollten in dieser Arbeit die geschilderten Reaktionen kritisch überprüft, die Strukturen der erhaltenen Verbindungen eindeutig gesichert, die Anwendungsbreite der Reaktionen erkundet und zu einem möglichst einheitlichen Bild gebracht werden.

In gleicher Weise wurden auch die für die Darstellung der Ausgangs-7-Ring-Diketone eingesetzten Reaktionsschritte und Zwischenverbindungen überprüft. Dabei hat sich ein Versuch angeboten, mit der Zwischenverbindung XXV auf eine der Brasilin-Sythese¹⁵⁾ analogen Weise zu einem 1-Thia-brasilin-trimethyläther (LXII) zu gelangen.

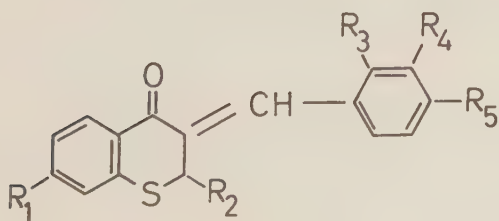


III) Diskussion der eigenen Ergebnisse

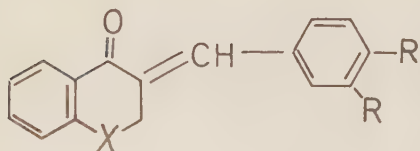
1. Die Struktur der als Ausgangsmaterial dienenden 3-Benzyliden-4-chromanone sowie ihrer S- und SO₂-Analoga



Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Lit.
I	H	H	H	H	16) 17)
II	H	OCH ₃	H	OCH ₃	18) 17)
III	CH ₃	H	CH ₃	H	19)

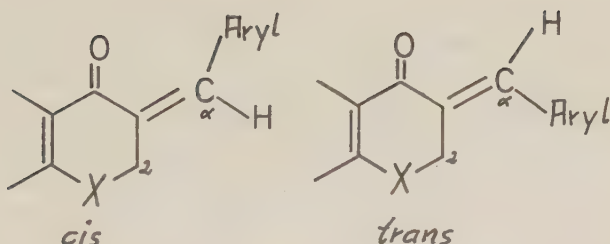


Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
V ¹⁴⁾	H	H	H	H	H
VI	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃
VII	H	H	H	O - CH ₂ - O	
VIII	OCH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃
IX	OCH ₃	H	H	O - CH ₂ - O	
X	H	H	H	H	F
XI	H	H	H	H	Cl
XII	H	H	H	H	NO ₂
XIII	H	H	H	H	N(CH ₃) ₂
XIV	H	H	NO ₂	H	H
XV	H	CH ₃	H	H	H



Verb.	X	R	Lit.
XVI	SO ₂	O O CH ₂	
XVII	Se	H	21)

Die Benzylidenverbindungen I - XVII können sowohl als cis- , wie als trans- Verbindung vorliegen.



In der Literatur findet man zwar sehr viele Beispiele von Reaktionen ähnlicher Verbindungen, dagegen nur sehr wenige Angaben inwieweit es sich um das cis- oder trans- Isomere, oder um Gemische dieser beiden handelt. In den meisten Fällen wird angenommen, daß es sich (bei den gewöhnlich durch alkalische Kondensation dargestellten Verbindungen) um die entsprechenden trans- Isomeren handelt.

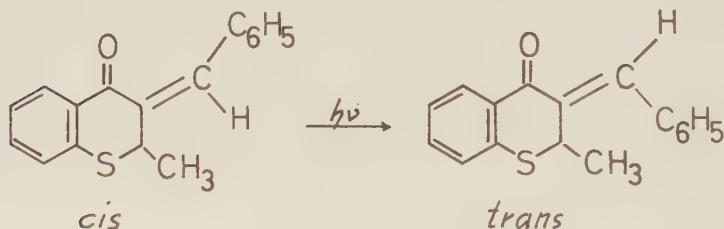
Im Falle der in dieser Arbeit eingesetzten Benzylidenverbindungen kann man auf Grund der IR- und NMR-Spektren sicher annehmen, daß alle dem gleichen Isomerentyp angehören, also z. B. alle cis oder alle trans.

Zum Vergleich wurden folgende Verbindungen herangezogen.

Verb.	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\tau_{\text{H}\alpha}$	$\tau_{\text{HC-2}}$	Bemerkungen
I	1665	1610	2.25	4.8	$\tau_{\text{HC-2}}$ berechnet ²²⁾ = 4.33
II	1670	1625	2.35	4.75	
III	1665	1620	2.20	4.2	
IV	1665	1610	1.85	3.3	
V	1665	1600	2.20	5.9	
XV	1660	1600	2.30	5.4	$\tau_{\text{HC-2}}$ berechnet ²²⁾ = 5.43

In allen Verbindungen ist z. B. die Lage der C=O Valenzschwingung fast lagekonstant um 1665 cm^{-1} . Das gleiche gilt für das NMR-Signal des am α -C-Atom befindlichen H-Atoms, welches für alle Verbindungen bei auffallend tiefem Feld erscheint. Weiterhin kann man bei den Verbindungen I, III, X und XV auch sehr gut die durch allylische Kopplung von $\text{H}_{\text{C}\alpha}$ und $\text{H}_{\text{C}-2}$ herrührende Aufspaltung des Signals von $\text{H}_{\text{C}\alpha}$ in ein Dublett mit $J=1\text{ Hz}$ beobachten.

Durch UV-Bestrahlung (in Benzol) wurde aus einer vorher einheitlichen Verbindung (Verbindung XV) ein Gemisch erhalten, welches dem NMR-Spektrum zufolge das Gemisch der beiden cis/trans Isomeren von Verbindung XV darstellt.



Liegt vorher eine cis- Verbindung vor, welche umgelagert wird in das cis/trans- Gemisch, so sollten folgende Signale zusätzlich zu erwarten sein:

Methylgruppe und H-Atom am C-2 geraten bei dem trans-Isomeren in den Abschirmkegel des Benzolringes; diese Signale werden also bei höherem Feld zu finden sein.

Das H-Atom am C α -Atom gerät ebenfalls bei der trans- Verbindung in den Abschirmbereich der Carbonylgruppe und sein Signal sollte bei höherem Feld zu finden sein.

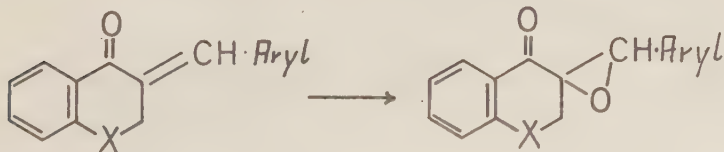
Da die beobachteten Signale damit vollkommen übereinstimmen, scheint zumindest für die Verbindung XV die cis-Struktur gesichert zu sein.

Aus dem Studium der NMR-Spektren der aus den Benzylidenverbindungen abgeleiteten Oxidoketone kann man (siehe dort!) ebenfalls in einem Fall (XXX) festlegen, daß es sich hier um das cis- Isomere handeln muß. Daraus läßt sich (s.S. 27) wiederum rückschließen, daß auch die Benzylidenverbindung XV das cis- Isomere darstellt. Aus diesen Gründen ist man gezwungen, anzunehmen, daß alle hier eingesetzten Benzylidenketone mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die cis- Isomeren sind.

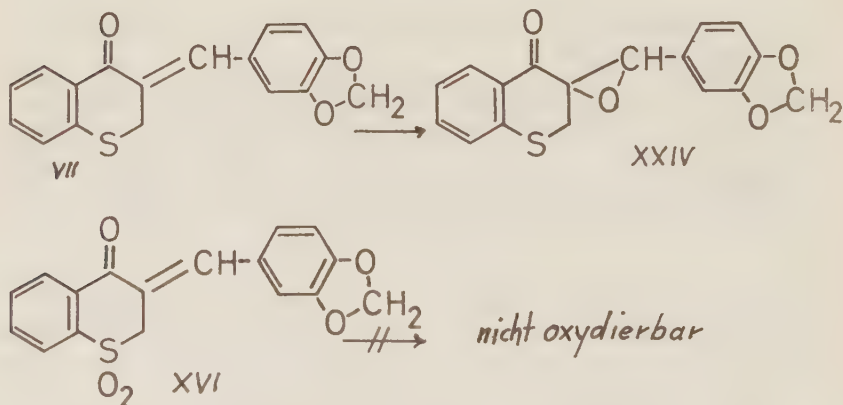
Es ist dann allerdings noch eine Frage, ob dies eine Folge der saueren Kondensationsbedingungen ist²³⁾, oder sich aus dem heterocyclischen Charakter der Verbindung ableitet. Auf eine Einschränkung dieser Aussage muß allerdings hingewiesen werden: Da bisher immer nur ein Isomeres isoliert wurde, besteht zumindest theoretisch die Möglichkeit, daß die Unterschiede zwischen den cis/trans- Isomeren kleiner sind, als der Streubereich der hier gefundenen Werte. Das ist zwar wenig wahrscheinlich, aber doch zu diskutieren.

2. Die Epoxidation der Benzylidenketone I - XVII zu den Oxidoketonen

α . β -ungesättigte Ketone kann man in meist sehr guten Ausbeuten mit Wasserstoffperoxid/Natronlauge in methanolischer Lösung oder Suspension nach E. WEITZ und A. SCHEFFER²⁴⁾ zu den entsprechenden Oxidoketonen oxydieren.



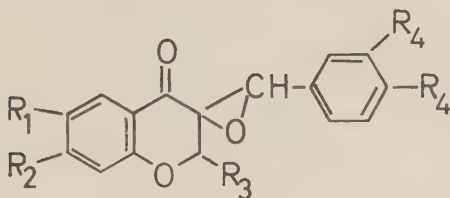
Bei der Anwendung dieser Methode auf meine Benzylidenketone hat sich gezeigt, daß nicht alle Verbindungen oxydierbar waren. Selbst die in anderen Fällen²⁵⁾ bewährte Mischung von Methanol/Aceton als Reaktionsmedium versagte in einigen Fällen. Da der Grund hierzu in einer elektronischen Beeinflussung der Doppelbindung durch die Substituenten liegen konnte, wurden eine Reihe verschiedenartig substituierter 3-Benzyliden-1-thia-4-chromanone V bis XVI daraufhin besonders untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß die Epoxydation solange unabhängig von der Art des Substituenten bleibt, solange dadurch die Löslichkeit der Verbindung nicht unter ein Mindestmaß herabgedrückt wird. So lassen sich z. B. die Verbindungen VI (p-methoxy) und XII (p-nitro) und XIV (o-nitro) mit nahezu gleicher Ausbeute oxydieren. Dagegen gelingt die Reaktion überhaupt nicht bei den überaus schwer löslichen Verbindungen XIII (p-dimethylamino) und XVI (p-methylenedioxy-Sulfon) wohl aber bei der Verbindung VII (p-methylenedioxy-Sulfid).



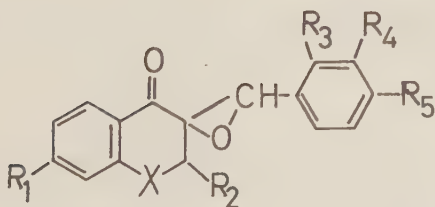
Der Grund für eine mangelnde Epoxydierbarkeit liegt also

bei den hier untersuchten Benzylidenketonen keinesfalls in einer elektronischen Beeinflussung der Doppelbindung, sondern in der Löslichkeit der Verbindungen in den für die Reaktion brauchbaren Lösungsmitteln.

Es wurden folgende Epoxide dargestellt:

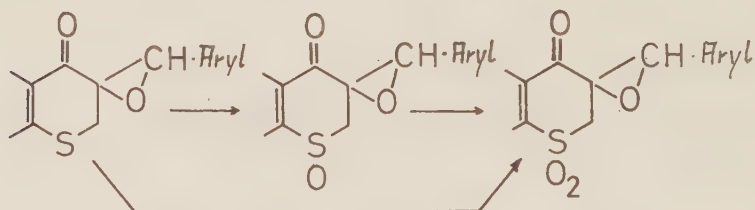


Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Bemerkungen
XVIII	H	H	H	H	17)
XIX	H	OCH ₃	H	OCH ₃	17)
XX	CH ₃	H	CH ₃	H	26)
XXI	H	H	C ₆ H ₅	H	26)

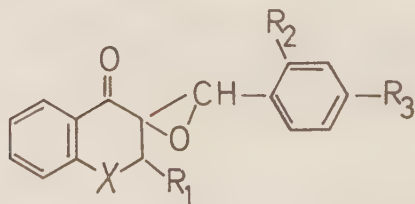


Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	X
XXII	H	H	H	H	H	S ¹⁴⁾
XXIII	H	H	H	OCH ₃	OCH ₃	S
XXIV	H	H	H	O - CH ₂ - O		S
XXV	OCH ₃	H	H	OCH ₃	OCH ₃	S
XXVI	H	H	H	H	F	S
XXVII	H	H	H	H	Cl	S
XXVIII	H	H	H	H	NO ₂	S
XXIX	H	H	NO ₂	H	H	S
XXX	H	CH ₃	H	H	H	S

Die Sulfoxide und Sulfone wurden durch Weiteroxydation der α -Oxidoketone mit Wasserstoffperoxid/Eisessig dargestellt.

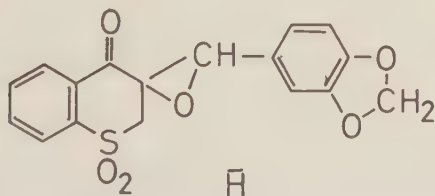


Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen dargestellt:



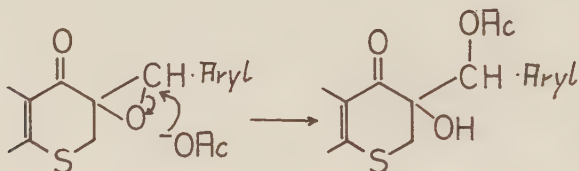
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	X
XXXII	H	H	H	SO ₂ ¹⁴⁾
XXXIII	H	H	F	SO ₂
XXXIV	H	H	Cl	SO ₂
XXXV	H	NO ₂	H	SO ₂
XXXVI	H	H	NO ₂	SO ₂
XXXVII	CH ₃	H	H	SO ₂
XXXVIII	H	H	H	SO

Bei dieser Reaktion hat sich gezeigt, daß der Epoxid-Ring nicht in allen Fällen beständig gegen siedenden Eisessig ist. Nur in den Fällen, in welchen R₂ und R₃ = H oder Substituenten mit -I bzw. -R = Effekt (NO₂, Halogen) sind, läßt sich die Weiteroxydation glatt durchführen. Nur in diesen Fällen war es also auch möglich, durch nachträgliche Oxydation mit Wasserstoffperoxid/Eisessig von der Sulfid- zur Sulfongruppierung zu gelangen. Da sich aber andererseits die Benzyliden-Sulfon-Ketone wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht oxydieren ließen, konnte z. B. eine Verbindung von der Struktur A

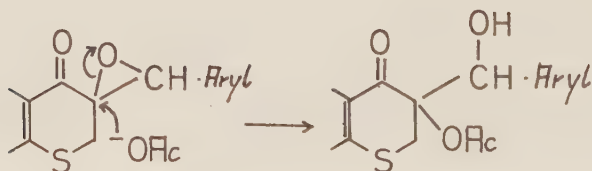


nicht dargestellt werden.

In diesen Fällen, z. B. auch bei $R_2, R_3 = \text{OCH}_3$, tritt Ringöffnung zu den entsprechenden α -Acetoxy-Verbindungen ein. Hierbei ist nicht ohne weiteres vorherzusagen, an welcher Stelle des Epoxid-Ringes der Angriff des Acetanions erfolgt, obgleich man bevorzugt einen Angriff am α -C-Atom erwarten sollte.



Dem gegenüber sollte der Angriff am C-3 kaum von Bedeutung sein.



Diese Ringöffnung wurde an den Verbindungen XXIII und XXV studiert.

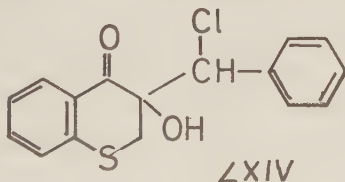
So erhält man aus XXV durch kurzes Erhitzen in Eisessig ein Reaktionsgemisch, welches dem NMR-Spektrum zufolge aus zwei Verbindungen besteht. Durch Kristallisation konnte davon die eine kristallin erhalten, die andere in der Mutterlauge angereichert werden. Die NMR-Signale beider Verbindungen sind in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß

1. beide Verbindungen isomer zueinander sind und 2. beide Verbindungen den O-Acetyl-Rest am α -C-Atom tragen und daher höchstwahrscheinlich ein Gemisch von threo- und erythro-Form sind. Für diese Annahme spricht, daß das benzyllische H-Atom (am α -C-Atom) in beiden Verbindungen um $\tau = 3,5$ liegt. Vergleichsweise liegt das analoge H-Atom beim 4-Acetoxy-3-brom-1-thiachroman bei $\tau = 3,7$, während bei der gleichen Verbindung mit freier OH-Gruppe dieses H-Atom über $\tau = 5$ liegt²⁷⁾. Der Unterschied kann also nicht in einer verschiedenen Stellung von O-Acetyl- und OH-Gruppe liegen.

Daß man hier keine sterisch einheitliche Öffnung des Epoxidringes erhält, ist gut zu verstehen, da der mit Methoxylgruppen substituierte Phenylrest eine intermediäre Ionenpaarbildung - verbunden mit einer Rotation um die C - C = Bindung - stark erleichtert.

Da aus der Literatur²⁸⁾ bekannt ist, daß eine Epoxidöffnung mit HCl sterisch einheitlicher verläuft, wurde Verbindung XXII mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100° behandelt.

Nach dem Abdampfen der HCl blieb diesmal nur eine Verbindung (LXIV) zurück, der nebenstehende Struktur aus folgenden Gründen zukommt.



α) Lage des ^1H -NMR-Signals des H-Atoms an C α —

Beim 3-Benzyl-3-hydroxy-4-chromanon liegen die beiden analogen H-Atome bei $\tau = 7,05$. Durch Substitution mit Chlor sollte der Wert nach der SHOOLERY-Regel²²⁾ erniedrig werden auf $\tau = (7,05 - 2,53) = 4,5$. Gefunden wird das Signal bei $\tau = 4,4$.

β) Lage des NMR-Signals der OH-Gruppe am C-3

Beim 3-Benzyl-3-hydroxy-4-chromanon liegt das Signal der OH-Gruppe (in CDCl_3) bei $\tau = 6,3$ ²⁶⁾. Durch die Nachbarschaft des Chloratoms sollte das gleiche Signal im Chlorhydrin LXIV bei tieferem Feld zu finden sein. Tatsächlich gefunden wurde $\tau = 5,2$. Wenn die beiden Substituenten vertauscht wären, so wäre für die OH-Gruppe ein $\tau = 5,5 - 6,8$ zu erwarten. Beim 1-(p-Fluor-phenyl)-1-äthanol liegt das Signal der OH-Gruppe bei $\tau = 6,85$ gemessen in CDCl_3 ²⁹⁾.

γ) Oxydationsversuch mit CrO_3 /Pyridin³⁰⁾

Verbindung LXIV läßt sich mit diesem Reagenz nicht zum Keton oxydieren, dies schließt nach Erfahrung an ähnlichen Verbindungen die OH-Gruppe am C_α aus.

3. Die Struktur der Oxidoketone

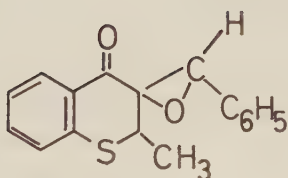
Ogleich die Ausgangs-Benzylidenketone cis- Anordnung der Phenylgruppe (zur Carbonylgruppe) besitzen, läßt sich daraus keinesfalls eine cis- Struktur der Epoxide ableiten, weil bei der Reaktion nach E. WEITZ und A. SCHEFFER²⁴⁾ ionische Zwischenstufen auftreten können. Jedoch kann auch hier wieder aus der Lage der Signale für das H-Atom am α -C-Atom und des Signals für die X-CH_2 - Gruppe des Heteroringes geschlossen werden, daß alle dargestellten Oxidoketone (soweit aus Löslichkeitsgründen NMR-Spektren gemacht werden konnten) gleiche sterische Anordnung besitzen.

Verb.	$\tau_{\text{HC}\alpha}$	$\tau_{\text{HC}-2}$	$\nu_{\text{C=O}}$
XVIII	5.5	5.75	1690
XIX	5.35	5.73	1683
XX	5.56	5.75	1690
XXI	5.68	4.95	1690
XXII	5.63	6.95	1680
XXX	5.65 4.71	7.15	1680
XXVI	5.55	6.8	1680
XXVII	5.5	6.8	1680
XXXII	5.45	6.35	1690
XXXIII	5.48	6.35	1700
XXXVII	5.35 5.55	6.7	1690

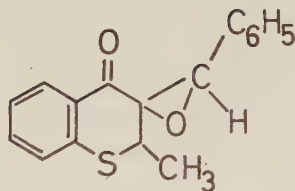
Besonders die außerordentlich lagekonstanten Signale der H-Atome am α -C-Atom unterstützen diese Ansicht.

In zwei Fällen, bei der Verbindung XXX und XXXVII konnten im Rohprodukt die Signale zweier augenscheinlich isomerer Verbindungen gefunden werden, von denen eines das cis- , das andere das trans- Isomere darstellt. Für diese Annahme sprechen z. B. bei Verbindung XXX folgende Gründe:

Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) enthält Signalgruppen, welche sich dank ihrer unterschiedlichen, aber untereinander gleichförmigen Intensität, zwei Verbindungen zuordnen lassen. Beide Verbindungen liegen danach etwa im Verhältnis 7:1 vor. Die Aufspaltung der Signale ist bei beiden Verbindungen gleich, auch die Kopplungskonstanten sind gleich, nur die Lage der Signale ist etwas verschieden. Dieser experimentelle Befund läßt sich am einfachsten dadurch erklären, daß hier im Verhältnis 7:1 cis- und trans- Verbindungen nebeneinander vorliegen.



XXXb *trans*



XXXa *cis*

In beiden Verbindungen sollten sich nämlich H und CH₃ am C-2-Atom mit der gleichen Kopplungskonstanten aufspalten und das H am α -C-Atom als Singulett erscheinen. Durch den abschirmenden Einfluß des Phenylringes wird die CH₃-Gruppe am C-2 in der *trans*-Verbindung bei höherem Feld zu erwarten sein, wie dies auch beobachtet wird. (Die Beeinflussung des am C-2 befindlichen H-Atoms ist hier erwartungsgemäß wesentlich geringer, als bei der Benzylidenverbindung XV, was sich an Hand der Dreiding-Modelle³¹⁾ zeigen läßt). Die Lage des benzyllischen H-Atoms am α -C-Atom läßt sich weder in XXXa noch in XXXb wegen der Nachbarschaft des Epoxidringes vorhersagen. Die Zuordnung der einen Verbindung zur *cis*-, der anderen zur *trans*-Reihe läßt nun aber auch einen Rückschluß auf die Ausgangs-Benzylidenverbindungen zu. Bei Verbindung XV, welche mit Wasserstoffperoxid/Natronlauge zu XXX oxydiert wurde, liegt das Dublett der Methylgruppe bei $\tau = 8,45/8,30$. Ebendort, bei $\tau = 8.45/8.30$, liegt auch das Dublett der Methylgruppe des *cis*-Epoxides XXXa.

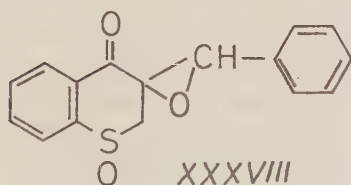
Man kann also mit großer Sicherheit annehmen, daß die hier untersuchten Oxido-Ketone ebenso *cis*-ständige Phenyl- und C=O-Gruppe tragen wie die als Ausgangsmaterial eingesetzten Benzylidenketone. Diese Aussage stimmt überein mit dem Umlagerungsversuch der Benzylidenverbindung XV

durch UV-Bestrahlung.

Da die α , β -Oxidoketone beim Bestrahlen mit UV-Licht gelegentlich interessante Umlagerungsreaktionen erleiden³²⁾, wurde eine Verbindung dieser Reihe, XXII, in benzolischer Lösung drei Tage bei ca. 30° bestrahlt (Quecksilberhochdrucklampe Typ S 81 Original Hanau). Mit 50 % Ausbeute wurde das bekannte³³⁾ 3-Hydroxy-1-thia-4-chromon isoliert.

4. Darstellung, Struktur und Eigenschaften eines Sulf-oxid-Oxidoketons

Durch Behandlung von XXII mit der berechneten Menge Wasserstoffperoxid in Eisessig wurde das entsprechende Sulf-oxid erhalten.



Nach IR- und NMR- Spektrum fügt sich XXXVIII in die Reihe der anderen Oxidoketone glatt ein. Die Versuche zur Umlagerung dieser Verbindung haben in kei-

nem Fall ein cyclisches 1,3-Diketon ergeben und sollen daher gesondert gleich hier besprochen werden.

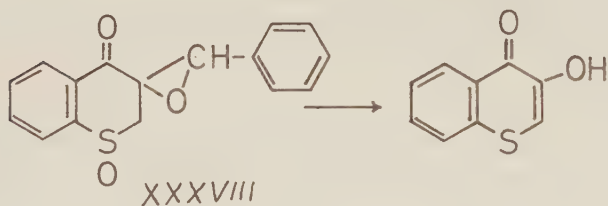
α) Mit konz. Schwefelsäure entstand mit 95 % Ausbeute (Rohprodukt) das in der Literatur bereits beschriebene 3-Hydroxy-1-thia-4-chromon (IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt)³³⁾.

β) Mit Bortrifluorid-Äther in Benzol erhält man mit ca. 50 % Ausbeute wieder 3-Hydroxy-1-thia-4-chromon. Daneben erhält man in schlechter Ausbeute eine rote Verbindung, die ab 180° sublimiert. Wegen der geringen Löslichkeit konnte kein brauchbares NMR-Spektrum erhalten werden. IR-

Spektrum und Analyse ergaben keine ausreichende Strukturbestimmung und für einen Abbau war die angefallene Menge zu gering. Daher kann für diese Verbindung keine Struktur angegeben werden.

g) In flüssigem Chlorwasserstoff bei -100° entstand neben einer nicht identifizierten Schmiere mit ca. 16 % Ausbeute ebenfalls 3-Hydroxy-1-thia-4-chromon.

Zu der unerwarteten Bildung von 3-Hydroxy-1-thia-4-chromon aus dem Sulfoxid-Oxidoketon XXXVIII läßt sich folgendes sagen.

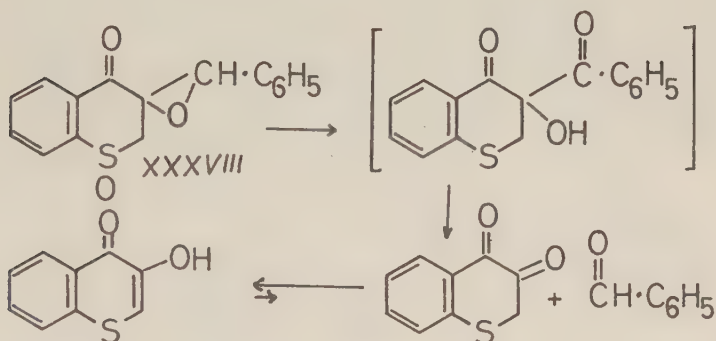


Es ist bekannt, daß Epoxide unter Lewis-Säure-Katalyse durch Sulfoxide zu Hydroxy-ketonen oxydiert werden. Mit Sauerstoff läßt sich hierbei die Ausbeute erhöhen³⁴⁾. So bekommt man aus Styroloxid mit ca. 92 % Ausbeute ω -Hydroxy-acetophenon:

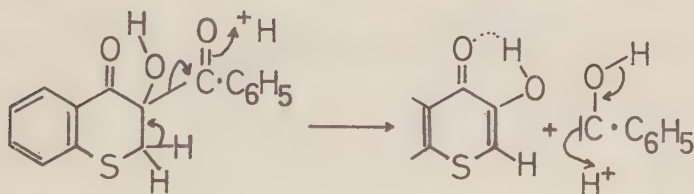


Über den Mechanismus dieser Reaktion ist bislang nichts Konkretes bekannt geworden.

Es wird angenommen, daß auch im Falle der Verbindung XXXVIII eine solche Redox-Reaktion eintritt:



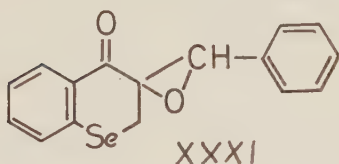
Das entstandene, benzoin-artige Hydroxyketon könnte dabei nach folgendem Formelvorschlag gespalten werden:



Die treibende Kraft dieser in saurem Medium ablaufenden Spaltung ist höchstwahrscheinlich die durch Protonierung der Carbonylgruppe am α -C-Atom stark in Richtung des α -C-Atoms verschobene Bindung zwischen C-3 und C- α . Wegen des stark saurem Reaktionsmediums erscheint eine Formulierung entsprechend der formal analog verlaufenden Retro-Benzoin-kondensation³⁵⁾ nicht angebracht.

5. Darstellung, Struktur und Eigenschaften eines 1-Selena-oxidoketons

Das bereits in der Literatur²¹⁾ beschriebene 3-Benzyliden-1-selena-4-chromanon wurde wie unter 2. beschrieben mit Wasserstoffperoxid/Natronlauge behandelt. Das erhaltene Epoxid, 3. α -Oxido-3-benzyl-1-selena-4-chromanon (XXXI) fügt sich nach Analyse, IR- und NMR-Spektrum gut in die

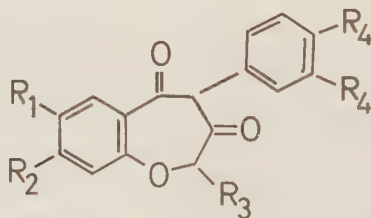


Reihe der anderen Oxidoketone ein. Es ist aber nicht gelungen, durch Lewis-Säure-Katalyse hieraus zu einem cyclischen 1.3-Diketon zu gelangen.

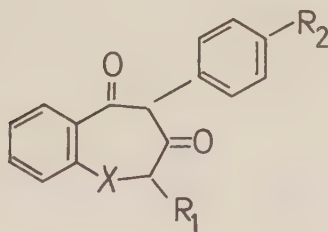
In den meisten Fällen trat Abspaltung von Selen und Umlagerung zu nicht weiter untersuchten Verbindungsgemischen ein, welche dem IR-Spektrum zufolge kein 1.3-Diketon enthielten.

6. Darstellung, Struktur und Eigenschaften der 1.3-Diketone

Durch säurekatalytische Umlagerung der Oxidoketone wurden hauptsächlich auf die bereits beschriebene³⁶⁾ Arbeitsweise folgende Diketone dargestellt und miteinander verglichen:

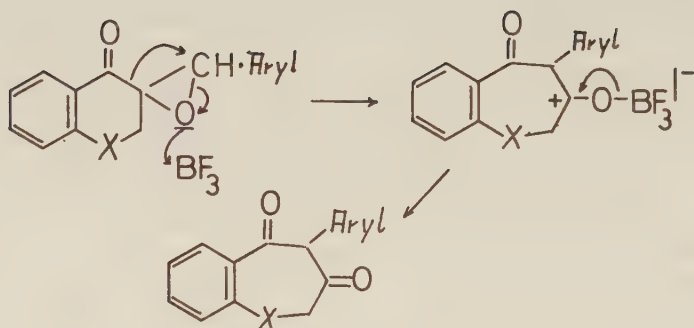


Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Lit.
XXXIX	H	H	H	H	36)
XL	H	OCH ₃	H	OCH ₃	36)
XLI	CH ₃	H	CH ₃	H	
XLII	H	H	C ₆ H ₅	H	



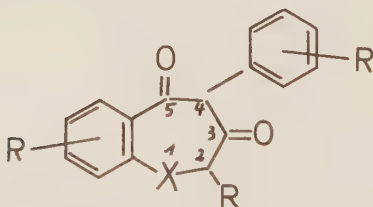
Verb.	R ₁	R ₂	X	Bemerkungen
XLIII	H	H	S	14)
XLIV	CH ₃	H	S	nicht rein isoliert
XLV	H	H	SO ₂	14)
XLVI	H	F	SO ₂	
XLVII	H	Cl	SO ₂	
XLVIII	CH ₃	H	SO ₂	nicht rein isoliert

Neben der in meiner Diplomarbeit¹⁴⁾ schon angewandten Arbeitsweise, Umlagerung der Oxidoketone in konz. Schwefelsäure bzw. mit Bortrifluorid-Äther in Benzol wurde untersucht,



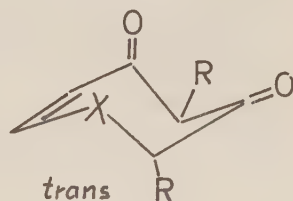
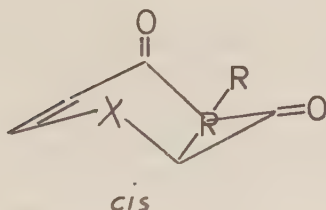
ob auch flüssiger Chlorwasserstoff (bei -100°) oder flüssiges Schwefeldioxid (bei -50°) als Lösungsmittel brauchbar sind. Im Falle der Verbindung XLIII konnte in flüssigem Schwefeldioxid mit Bortrifluorid-Äther als Katalysator ein wesentlich reineres Rohprodukt isoliert werden als bei Verwendung von konz. Schwefelsäure oder Bortrifluorid-Äther in Benzol.

Die 1.3. Diketone zeigen folgende gemeinsame Eigenschaften:



Verb.	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=O}$	τ_{HC-2}	τ_{HC-4}	Bemerkungen
XXXIX	1738	1676	5.57 $J_{AB} = 18$ Hz	4.08	trans.-CH ₃ -Dublett $\tau = 8.4$; cis, CH ₃ Dublett $\tau = 8.7$
XL	1730	1668	5.5 $J_{AB} = 18$ Hz		
XLI	1735	1670	5.75 5.35	3.95 4.1	
XLII	1735	1690	4.65	3.7	
XLIII	1732	1673	6.5	3.67	

Bei den Verbindungen XLI, XLII, XLIV und XLVIII können die 1.3-ständigen Substituenten cis oder trans angeordnet sein:



Im Falle der 2.4-Diphenylverbindung XLII (mit X = O) konnte nur ein Isomeres isoliert werden. Für die Existenz eines zweiten war kein Hinweis vorhanden.

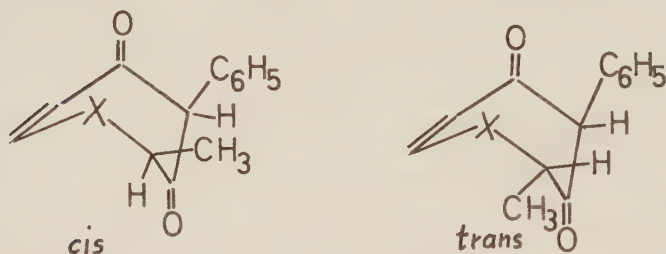
Dagegen erhielt man bei der Darstellung von XLI eine Schmelze, welche dem NMR-Spektrum zufolge das Gemisch der cis- und trans-Isomeren etwa im Verhältnis 2:1 enthält. Das im Überschuß vorhandene trans-Isomere konnte durch Kristallisation rein dargestellt werden. Seine Strukturzuordnung gründet sich auf folgende Beobachtungen:

α) Im NMR-Spektrum des Isomerengemisches findet man zwei

Sätze von Signalen, wobei jedes Signal den gleichen Intensitätsunterschied zum korrespondierenden Signal des anderen Satzes zeigt.

β) Der eine Satz von Signalen ist identisch mit dem NMR-Spektrum des rein dargestellten Isomeren.

γ) Beim Vergleich der Molekülmodelle³¹⁾ hat sich gezeigt,



daß beim cis-Isomeren in der konformativen Grenzstellung mit diaxialen Substituenten die CH₃-Gruppe in den Abschirmungskegel der Phenylgruppe gerät, was bei keiner anderen möglichen von cis oder trans noch vorkommt. Da andererseits das Dublett der Methylgruppe im Isomergemisch bei unterschiedlichem τ vorkommt, kann angenommen werden, daß das bei höherem Feld liegende Dublett dem cis-Isomeren zukommt. Die Lage der anderen Signale stimmt mit dieser Annahme gut überein.

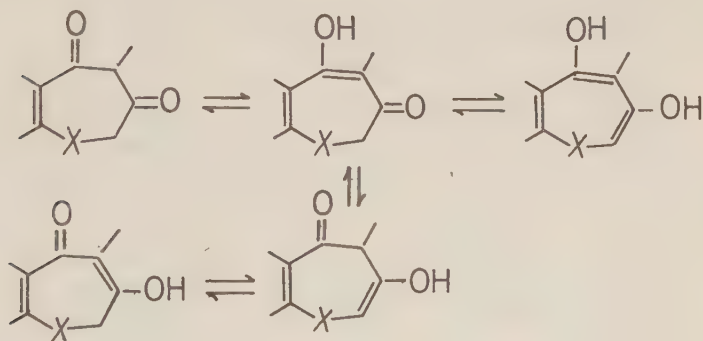
Bei der Darstellung aller Diketone fiel auf, daß immer, aber mit wechselnder Intensität ein Geruch nach Benzaldehyd (bzw. dem entsprechenden substituierten Benzaldehyd) auftrat. Dies war besonders auffallend bei den Versuchen zur Umlagerung der Oxidoketone XXX und XXXVII.

In beiden Fällen wurden Reaktionsgemische erhalten, aus denen keine reinen Diketone kristallisiert erhalten werden konnten. Die Existenz dieser Diketone XLIV und XLVIII kann daher nur aus dem NMR-Spektrum abgeleitet werden. Im

Fälle der Verbindung XLVIII konnte weiterhin das schmierige Rohprodukt einer Folgereaktion zum Diacetat unterworfen werden (vgl. Abschnitt 7). In beiden Fällen wurde der entstandene Benzaldehyd im NMR-Spektrum und bei der Verbindung XLIV auch gaschromatographisch eindeutig identifiziert.

Im NMR-Spektrum beider Verbindungen läßt sich noch je eine weitere Verbindung nachweisen. Im Falle der Verbindung XLIV konnte dieses Beiprodukt sogar kristallin erhalten und als 3-Hydroxy-2-methyl-1-thia-4-chromon³⁷⁾ identifiziert werden. Für die Entstehung dieses Produktes kann bislang kein Mechanismus angegeben werden.

Für die dargestellten heterocyclischen 1,3-Diketone besteht theoretisch die Möglichkeit, einfach oder zweifach zu enolisieren:

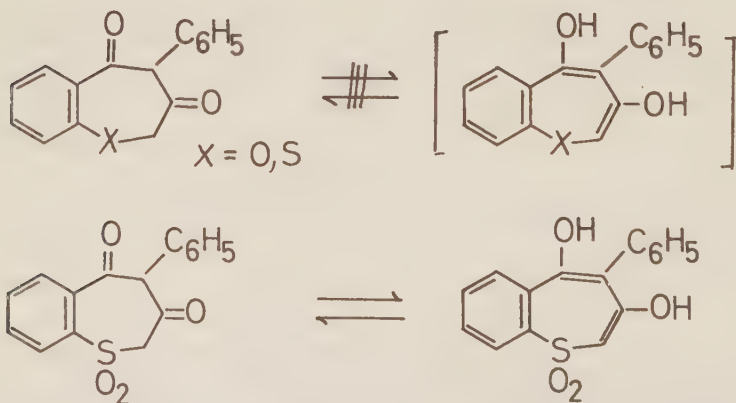


Aus den IR-Spektren folgt eindeutig, daß nur die Diketone mit $X = SO_2$ unter diesen Bedingungen (fest in KBr) teilweise enolisiert vorliegen. Alle anderen Diketone mit $X = O$ und S sind nur in der Ketoform beobachtet worden.

Die Anwendung der zur Feststellung von Enolisationsgleichgewichten besonders brauchbaren NMR-Spektroskopie war leider stark beeinträchtigt durch die schlechte Löslichkeit der Diketone in polaren Lösungsmitteln. Es wurde gefunden, daß alle Diketone mit $X = O$ in $CDCl_3$ -Lösung ausschließlich in der Ketoform vorkommen. Als polares Lösungsmittel war nur CD_3NO_2 brauchbar. Auch hier lag z. B. XL ausschließlich als Diketon vor, selbst nach Zugabe von einigen Tropfen Trifluoressigsäure, welche die Enolisation katalysieren sollte.

Die Sulfon-Diketone waren dagegen in allen für die NMR-Untersuchung brauchbaren Lösungsmitteln zu wenig löslich - ausgenommen Pyridin. In Pyridin- d_5 zeigte XLV abweichend von den Diketonen mit $X = O$ und S vollständige Enolisation.

Aus diesen Befunden kann geschlossen werden, daß die "treibende Kraft" für eine mögliche Vollenolisierung der hier untersuchten heterocyclischen 1,3-Diketone



nicht in der Ausbildung eines cyclischen konjugierten 8π -Elektronensystems liegen kann. Es enolisierte ja nur

der Verbindungstyp, welcher im enolisierten Zustand ein π -Elektronensextett besitzt - allerdings nicht cyclisch konjugiert.

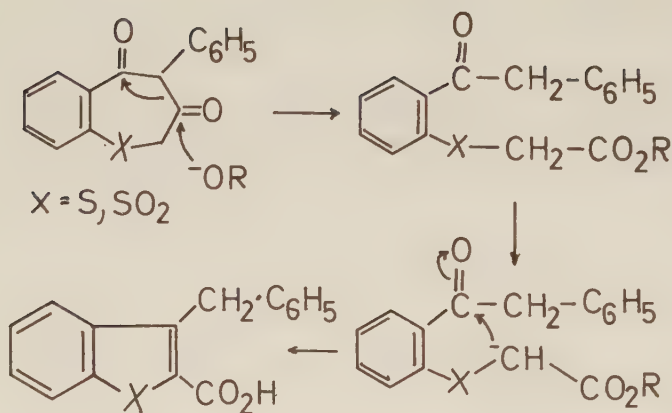
Dieser Befund steht durchaus im Einklang mit neueren Untersuchungen³⁸⁾ an heterocyclischen 5-Ringketonen vom Typ,



welche durchaus in der Ketonform vorkommen. Merkwürdig ist allerdings, daß in diesen Fällen auch Verbindungen mit $X = SO_2$ nicht enolisiert vorliegen²⁶⁾. Daher muß man annehmen, daß die Enolisation von Verbindung XLV nicht alleine durch eine induktive Beeinflussung der H-Atome am C-2-Atom durch die SO_2 -Gruppe zustande kommt. Leider hat die sehr schlechte Löslichkeit aller bisher dargestellten Sulfon-diketone einer eingehenden Untersuchung sehr enge Grenzen gesetzt, sodaß die oben aufgeworfene Frage nicht beantwortet werden kann.

Alle Diketone sind in Alkalien löslich, wobei allerdings auch bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit Säurespaltung eintritt. Die Reaktion wurde an den Verbindungen XLIII und XLV genauer studiert.

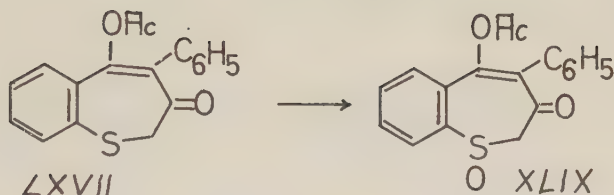
Durch Behandlung mit Natriumalkoholat in Äthanol erhielt man in beiden Fällen Ringöffnung und anschließende Esterkondensation.



Aus XLIII entstand so nach obigem Schema 3-Benzyl-2-carboxy-benzo[b]thiophen (LXV), aus XLV das entsprechende Sulfon LXVI.

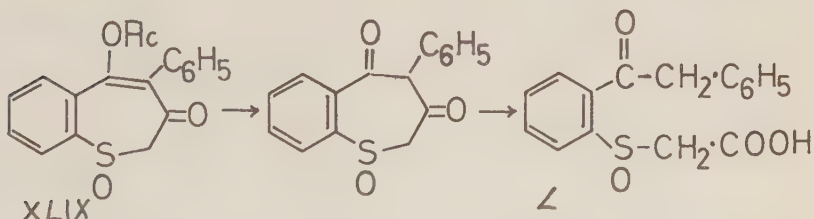
7. Darstellung und Eigenschaften der aus den Diketonen abgeleiteten Enolacetate

In dieser Arbeit wurden keine speziellen Versuche unternommen, Monoenolacetate^{14) 36)} herzustellen. Lediglich zur Darstellung von Derivaten des 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydrobenzo[b]thiepin-3.5-dion-1-oxids, welches auf dem üblichen "Ringerweiterungsweg" nicht zugänglich sind, wurde die Oxydation von 5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-benzo[b]thiepin-3-on LXVII untersucht.



Durch Behandlung dieser Verbindung mit der äquivalenten Menge 30-proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig wurde mit sehr guter Ausbeute XLIX erhalten.

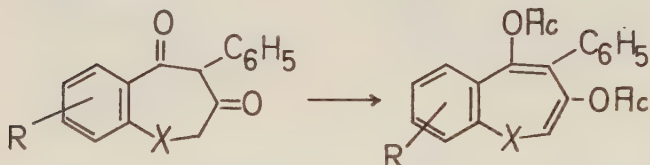
Der Versuch zur Verseifung von XLIX mit Kaliumcarbonat in Methanol lieferte allerdings nicht das gewünschte 1,3-Diketone, sondern ein Produkt des weiteren Abbaues (vgl. Abschnitt 6), 2-(ω -Phenyl-acetyl)-phenylsulfinylessigsäure (L).



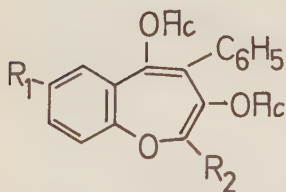
Der Versuch zur Weiteracetylierung von XLIX mit Acetanhydrid/Pyridin lieferte schon bei Raumtemperatur nicht das erwartete Diacetat, sondern 1,3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin, dessen Bildung aus den Enolacetaten in Abschnitt 8. noch eingehend besprochen wird.

In allen anderen Fällen wurden die heterocyclischen 1,3-Di-

ketone sofort mit Acetanhydrid/Pyridin in die entsprechenden Diacetate umgewandelt.

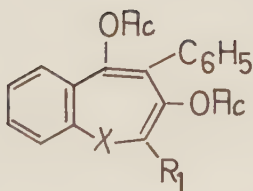


Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen dargestellt und miteinander verglichen.



Verb.	R ₁	R ₂	Bemerkungen
LI	H	H	36)
LII	CH ₃	CH ₃	
LIII	H	C ₆ H ₅	

nicht kristallin erhalten



Verb.	R ₁	R ₂ X	Bemerkungen
LIV	H	S	14)
LV	H	SO ₂	
LVI	CH ₃	SO ₂	

Nicht alle Diketone, bzw. Monoenolacetate konnten in die Dienolacetate umgewandelt werden. Der Grund hierfür lag in allen Fällen an der thermischen Instabilität der Diacetate - vgl. Abschnitt 8.

Die Struktur der Dienolacetate folgt aus Analysen, IR- und NMR-Spektren der obigen Verbindungen.

Verb.	$\nu_{C=O}$	τ_{CH_3CO}	τ_{HC-2}	$\tau_{CH_3/\delta-2}$	Bemerkungen
LI	1735	8.3 8.1	3.3		
LII	1765	8.1 8.0		8,35	$\tau = 7,7 \text{ CH}_3$ am Aromaten
LIII	1760	8,15			IR in Nujol
LIV	1770	8.35 8.15	4.0		
LV	1775	8.3 8.2	3.25		
LVI	1765	8.25 8.15		7,85	

Die Verbindung LIII wurde auf die bereits in der Diplomarbeit¹⁴⁾ an anderen Beispielen beschriebene Weise zum Ausgangsdiketon XIII zurückgespalten. Auf diese Weise konnte für das nur unrein erhaltene LIII die Identität gesichert werden.

Die so dargestellten Dienolacetate LI bis LVI sind

mit $X = O$: Benzo[b]oxepine

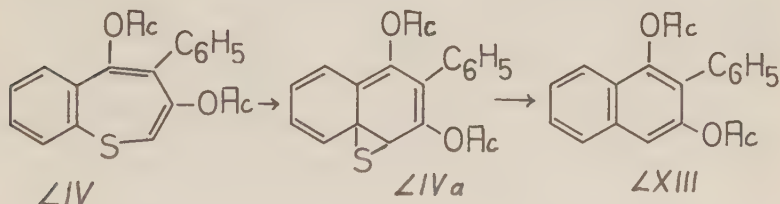
mit $X = S$: Benzo[b]thiepine und

mit $X = SO_2$: Benzo[b]thiepin-1.1-dioxide

a) Die thermische Umlagerung der Verbindungen LIV und LV

Bei dieser Reaktion hat besonders interessiert, inwieweit sich Verbindung LIV mit einem π -Elektronenoktett unterscheidet von LV, welche als Sulfon nur 6 π -Elektronen im heterocyclischen Ring besitzt. In allen anderen Punkten sind die beiden Verbindungen vollkommen identisch. Das auffallende Ergebnis dieser Versuche war, daß das Sulfon LV sowohl in unpolaren (XYlol, Rückfluß), wie auch in polaren Lösungsmitteln (Diäthylenglykoldiäthyläther, 150°) stabil blieb. Das Sulfid LIV wurde dagegen unter Eliminierung von Schwefel in beiden Fällen umgewandelt in 1.3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin (LXIII)^{36) 14)}.

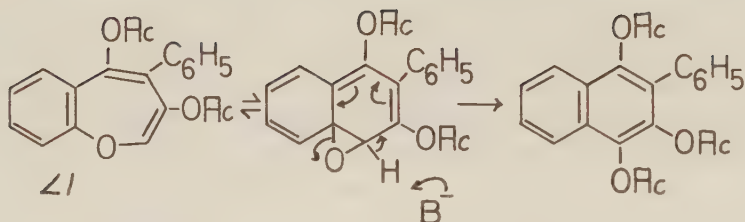
Im Falle des Sulfids LIV darf man hieraus annehmen, daß zuerst Umlagerung nach dem Schema "7" $\rightarrow$ "6 + 3" erfolgt.



Unter den Reaktionsbedingungen verliert dann das intermediäre, bislang allerdings nicht in Substanz gefaßte Episulfid LIVa elementaren Schwefel unter Ausbildung einer weiteren Doppelbindung. Ein solches Verhalten ist für Episulfide wohlbekannt.⁴⁰⁾

b) Thermische Umlagerung in Gegenwart eines gleichgewichtverschiebenden Acylierungsmittels

Beim Erhitzen von LI in Acetanhydrid mit Natriumacetat unter Rückfluß war beobachtet worden, daß hierbei Umlagerung nach dem Schema "7" $\rightarrow$ "6 + 3" eintrat mit nachfolgender Öffnung des Epoxidringes³⁶⁾:

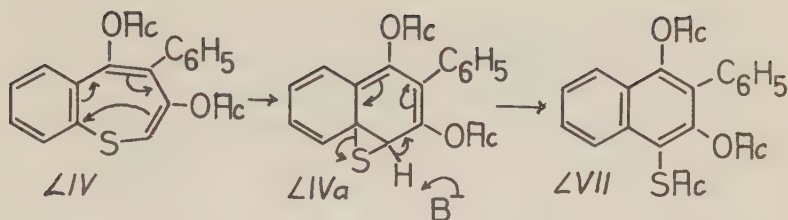


Wenn der angegebene Mechanismus zutrifft, dann sollten die analogen Verbindungen mit einer Methyl- oder Phenylgruppe an Stelle des H-Atoms am C-2-Atom (LII und LIII) keine solche Umlagerung erleiden können. In der Tat haben sich die Verbindungen LII und LIII als stabil gegen Natriumacetat in siedendem Acetanhydrid erwiesen.

Man darf auf Grund der obigen Versuche wohl annehmen, daß zwischen LI und Valenztautomeren LIIa ein Gleichgewicht besteht, welches aber nahezu ganz auf der Seite von LI liegt. Erst wenn durch eine anschließende Reaktion eine irreversible Verschiebung dieses Gleichgewichtes bewirkt wird, (z. B. Ringöffnung des Epoxidringes), kann es überhaupt zu einer Umlagerung nach dem Schema "7" → "6 + 3" kommen. E. VOGEL et. al. haben am nichtsubstituierten Oxepin ebenfalls ein Gleichgewicht der beiden Valenztautomeren gefunden^{41) 42)}.

Der Unterschied in der Gleichgewichtslage zwischen den unsubstituierten Oxepinen und den hier untersuchten Acetoxyverbindungen liegt sicher in der induktiven Beeinflussung durch die Acetoxygruppe. Die dadurch erzielte größere Stabilität der Valenzfunktionen hat sich bei der Untersuchung der einzelnen Verbindungen als großer Vorteil erwiesen.

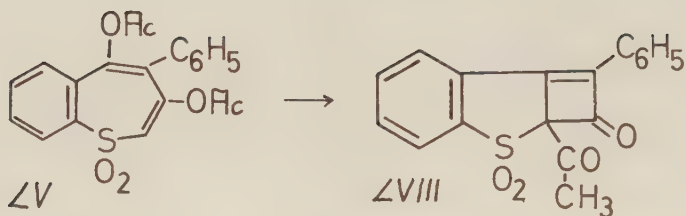
Bei der analogen Behandlung der Thiepinverbindung LIV mit Natriumacetat in Acetanhydrid wurde ein der obigen Umlagerung entsprechendes Reaktionsprodukt erhalten:



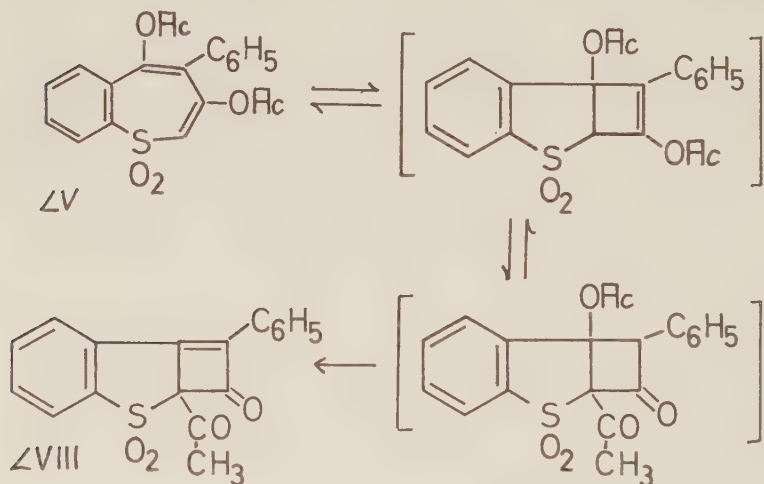
Erst Ringverengung "7" $\rightarrow$ "6 + 3", dann Ringöffnung unter Protonenentzug lieferte mit guter Ausbeute erwartungsge-
mäß Thioessigsäure-S-(2.4-diacetoxy-3-phenyl-1-naphthyl-)
ester (LVII) .

Einen unerwarteten Verlauf nahm die Reaktion bei Verwen-
dung von Pyridin/Acetanhydrid bei 70° als gleichgewicht-
verschiebendes Agens. Hier reicht offenbar die Basizität
des Reaktionsmediums nicht aus, um das am C-2-Atom befind-
liche H-Atom abzuspalten, so daß die konkurrierende Eli-
minierung von elementarem Schwefel zum Zug kommt. Man
erhielt so das gleiche Reaktionsprodukt wie bei der rein
thermischen Eliminierung nach Abschnitt a).

Beim Erhitzen der Sulfonverbindung LV mit Natriumacetat
in Acetanhydrid unter Rückfluß wurde ein Umlagerungspro-
dukt erhalten, welches die SO₂-Gruppierung noch enthielt.
Die Umlagerung konnte demnach nicht nach dem Schema "7 $\rightarrow$
"6 + 3" verlaufen sein, denn von Episulfonen ist bekannt,
daß sie gewöhnlich schon bei Raumtemperatur Schwefeldi-
oxid unter Ausbildung einer Doppelbindung abspalten⁴⁰⁾.
Aus diesem Grund, sowie nach Analyse, Molekulargewichts-
bestimmung, IR- und NMR-Spektrum war für diese Verbindung
die Struktur LVIII, 1-Phenyl-2a-acetyl-2.2a-dihydro-cyclo-
butadieno[3.4-b]thionaphthen-2-on-3.3-dioxid angegeben wor-
den¹⁴⁾.



Eigentlich wäre zu vermuten, daß zuerst nach dem Schema "7" $\rightarrow$ "5 + 4" die Umlagerung des Doppelbindungssystems eintritt und dann erst Abspaltung von Essigsäure, sowie O-Acetyl-C-Acetylwanderung erfolgt:

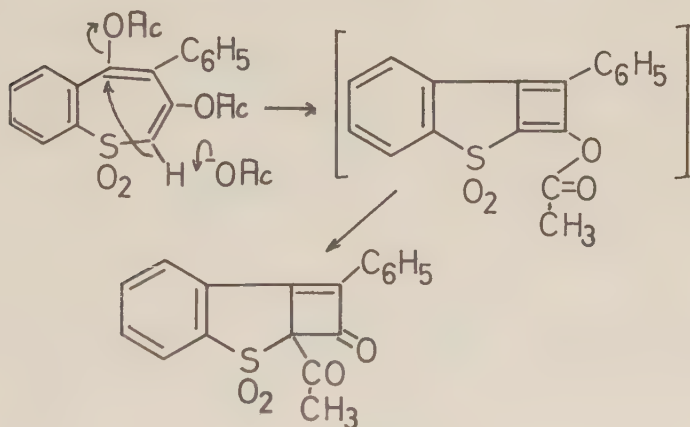


Der letzte Reaktionsschritt, basenkatalysierte Abspaltung von Essigsäure, würde dann als gleichgewichtsverschiebender Vorgang die Reaktion in Gang bringen. (Rein thermisch ist LV bei dieser Temperatur ja stabil!).

Ich neige aber aus folgendem Grund dazu, dem in der Di-

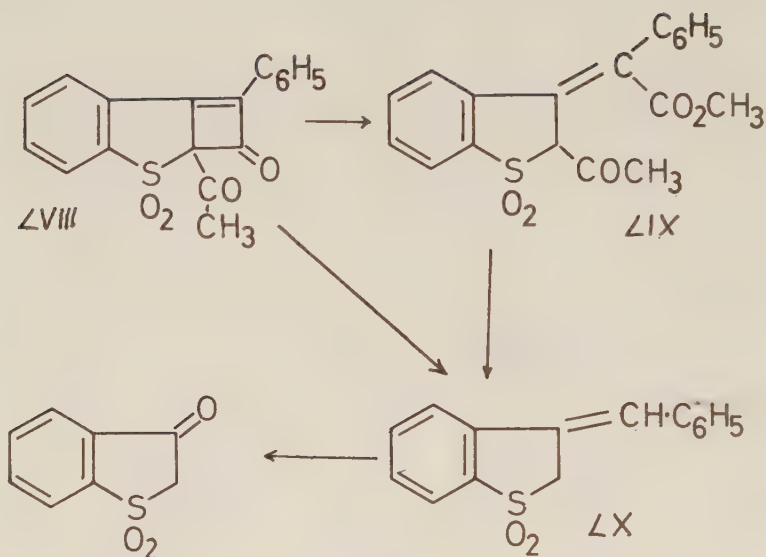
plomarbeit angegebenen Mechanismus mit primärer Abspaltung des H-Atoms den Vorzug zu geben:

Bei der oben formulierten Umlagerung müßte nach der Woodward-Hoffmann-Regel³⁹⁾ eine konrotatorische Drehung der π -Orbitale für die Ringverengung erfolgen, was nach dem Modell zu einer trans- Verknüpfung von Fünf- und Vierring führen müßte. Eine solche Verknüpfung erscheint aber sehr unwahrscheinlich. Daher nehme ich an, daß sich unter dem Einfluß des Natriumacetats aus LV das Carbanion bildet,



welches dann nach Art einer transannularen Reaktion unter Eliminierung von $\text{Ac}^\ominus$ nach obigem Schema weiterreagiert. Zu dem obigem Vorschlag sind jedoch bislang keine weiteren Untersuchungen vorgenommen worden.

Der endgültige Strukturbeweis für das Umlagerungsprodukt LVIII wurde durch einen gezielten Abbau erbracht.



Die Behandlung von LVIII mit Kaliumcarbonat in Methanol brachte mit hoher Ausbeute den Methylester LIX, dessen Struktur durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum gesichert ist. Dessen Abbau mit Natronlauge in Dioxan lieferte 3-Benzyliden-2,3-dihydro-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (LX), welches durch Ozonisieren, gefolgt von oxydativer Aufarbeitung in das bekannte 2,3-Dihydro-benzo[b]thiophen-3-on-1,1-dioxid⁴³⁾ übergeführt werden konnte. Die gleichzeitig dabei entstehende Benzoesäure wurde als Äthylester gaschromatographisch nachgewiesen.

c) Umlagerung der Dienolacetate unter dem Einfluß von UV-Bestrahlung

Bei der UV-Bestrahlung von Enolacetaten mit konjugierten

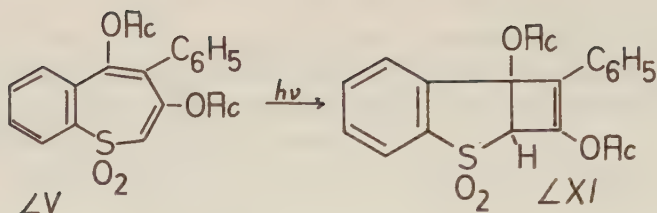
Doppelbindungen, wie sie in den Verbindungen LI bis LVI vorliegen, können im Prinzip zwei verschiedene Reaktionstypen ablaufen. Einmal kann eine (oder beide) Enolacetatgruppierungen für sich allein reagieren, wobei häufig O-Acylspaltung eintritt, gefolgt von Acetylgruppenwanderung⁴⁴⁾. Es kann aber auch das konjugierte Doppelbindungssystem für sich unter Umgruppierung der π -Elektronen reagieren.⁴⁵⁾

Die UV-Bestrahlung wurde bei ca. 30° in absolutem Benzol mit einer Hg-Hochdrucklampe (Typ S 81 Original Hanau) durchgeführt.

Unter diesen Bedingungen trat bei der Sauerstoffverbindung LI auch während viertägigem Bestrahlen keine Umsetzung ein.

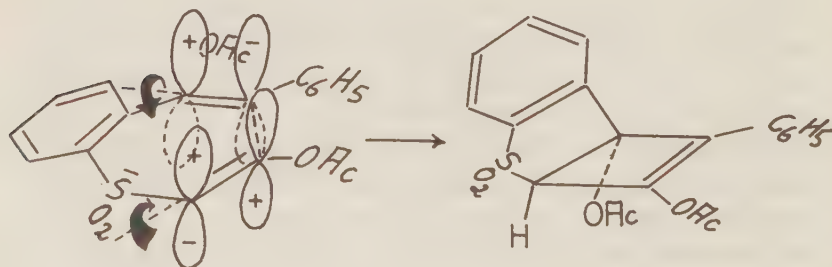
Das Sulfid-Diacetat LIV dagegen war nach ca. 2 Tagen praktisch vollständig umgesetzt. Aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte wurde mit 40-proz. Ausbeute 1.3-Diacetoxy-2-phenylnaphthalin erhalten. Man kann daher annehmen, daß die Hauptreaktion in einer Umgruppierung der π -Elektronen ohne Teilnahme der Acetoxygruppen abgelaufen ist. Die Umlagerung verlief nach dem Schema "7" $\rightarrow$ "6 + 3" vgl. Seite 45 und nachfolgender Schwefeleliminierung.

Das Sulfondiacetat LV war wesentlich empfindlicher gegen Bestrahlung als die beiden anderen Verbindungen. Man erhielt hierbei eine bislang von mir noch nicht erhaltene Substanz als Umlagerungsprodukt. Die Struktur dieser Verbindung LXI, cis-1-Phenyl-2.7b-diacetoxy-2a.7b-dihydrocyclobutadieno[3.4-b]thionaphthen-3.3-dioxid, wurde auf Grund der Analyse, des IR- und NMR-Spektrum und des Massenspektrums abgeleitet.



Verbindung LXI unterscheidet sich von einer als Zwischenprodukt bei der thermischen Umlagerung von LV diskutierten Verbindung durch die *cis*-Stellung von H (am C-2a) und OAc (am C-7b), welche eine weiterführende Eliminierung von Essigsäure nach einem E_2 -Mechanismus verhindert. Zur Vermeidung einer möglichen pyrolytischen Abspaltung von Essigsäure muß die Reaktionstemperatur niedrig gehalten und die Reaktionszeit genau beachtet werden.

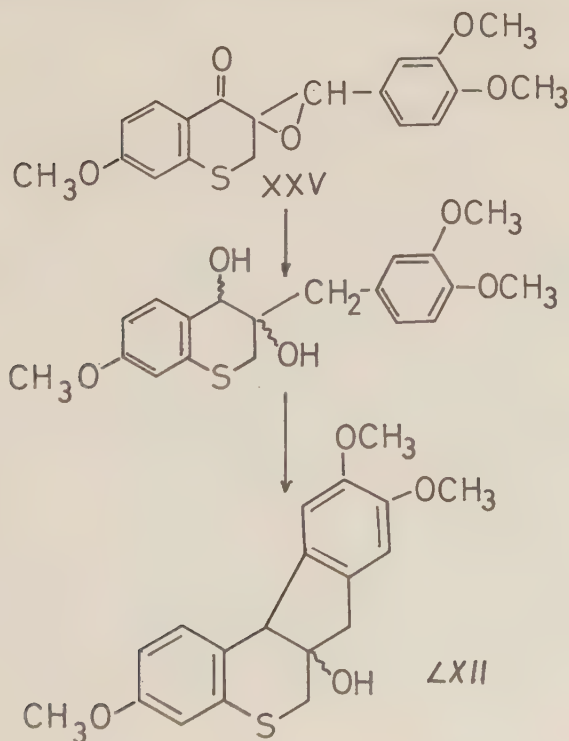
Die *cis*-Stellung dieser beiden Gruppen folgt auch direkt aus der Anwendung der Woodward-Hoffmann-Regel³⁹⁾ auf diese $h\nu$ -Umlagerung, welche bei dem hier vorliegenden Butadiensystem einen disrotatorischen Ablauf verlangt.



Erhitzt man LXI mit Natriumacetat in Acetanhydrid unter Rückfluß, so tritt wegen der cis-Stellung der beiden Substituenten keine Umwandlung in LVIII ein. Nach einem noch nicht weiter untersuchten Abbau erhält man 3-Benzyliden-thionaphthen-1.1-dioxid (LX) mit guter Ausbeute als einziges isolierbares Produkt.

9. Versuche zur Darstellung von 1-Thia-brasilin

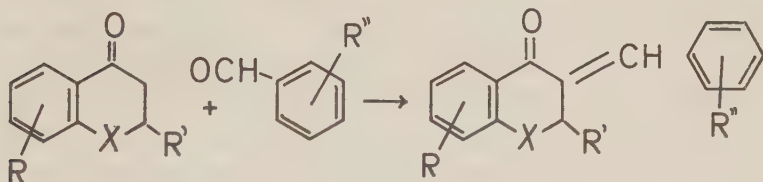
Die in dieser Arbeit in großer Menge und Variation eingesetzten Thia-Oxidoketone reizten dazu, analog der Synthese von Brasilin nach O. DANN und H. HOFMANN¹⁵⁾ ein 1-Thia-brasilin nach folgendem Schema darzustellen.



Das bei der Lithiumalanat-Reduktion von XXV erhaltene Gemisch der isomeren Dirole wurde ohne weitere Reinigung mit Perchlorsäure in Eisessig¹⁵⁾ cyclisiert. Man erhielt mit guter Ausbeute die Verbindung LXII, von der ich auf Grund von Analyse, IR-Vergleich mit Brasilin-trimethyläther und NMR-Spektrum annehme, daß es der 1-Thia-brasilin-trimethyläther ist. Die versuchte Abspaltung der Methyläthergruppen gelang mir weder mit Jod/Diboran⁴⁶⁾, noch mit Aluminiumtribromid.

B. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Die als Ausgangsmaterial dienenden 3-Benzyliden-4-chromanone und ihre Analoga mit Sulfid-, Sulfon- und Selenid-Funktion wurden nach den Angaben von O. DANN und H. HOFMANN¹⁷⁾ bzw. H. WESTERNACHER¹⁴⁾ dargestellt.



Die dazu notwendigen 4-Chromanone wurden nach den Angaben der Literatur dargestellt:

4-Chromanon durch Ringschluß von Phenoxy-propionsäure mit Polyphosphorsäure⁴⁷⁾.

7-Methoxy-4-chromanon durch Umsetzung von Resorcin mit β -Chlorpropionsäure⁴⁸⁾ in wasserfreier Flußsäure⁴⁸⁾, Cyclisierung mit Natronlauge und Methylierung mit Methyljodid/Kaliumcarbonat/Aceton⁴⁹⁾.

2,6-Dimethyl-4-chromanon durch Kondensation von p-Kresol mit Crotonsäure in wasserfreier Flußsäure⁵⁰⁾.

Flavanon durch Ringschluß von o-Hydroxy- ω -benzyliden-acetophenon mit verd. Natronlauge⁵¹⁾.

1-Thia-4-chromanon durch Ringschluß von β -Phenyl-mercapto-propionsäure mit konz. Schwefelsäure⁵²⁾.

1-Thia-4-chromanon-1,1-dioxid durch Oxydation von 1-Thia-4-chromanon mit Wasserstoffperoxid in Eisessig⁵³⁾.

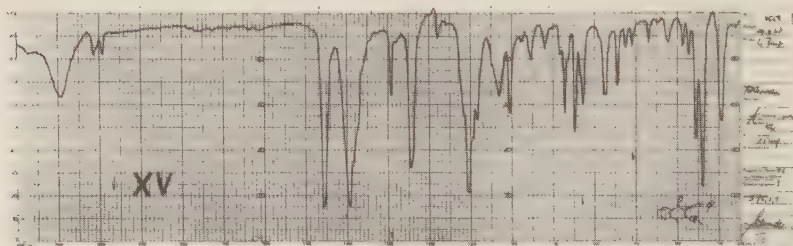
7-Methoxy-1-thia-4-chromanon durch Ringschluß von β -(o-Methoxy-phenylmercapto)-propionsäure mit Phosphorpentoxid in Benzol⁵⁴⁾.

2-Methyl-1-thia-4-chromanon durch Ringschluß von β -Phenylmercapto-buttersäure mit konz. Schwefelsäure⁵⁵⁾.

1.-Selena-4-chromanon durch Ringschluß von β -Seleno-phenylpropionsäure mit Polyphosphorsäure²¹⁾..

Die aus den obigen Carbonylverbindungen dargestellten 3-Benzyliden-Derivate sind blaß bis stark gelb gefärbte, sehr gut kristallisierende Verbindungen. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln, außer Chloroform, schwer löslich.

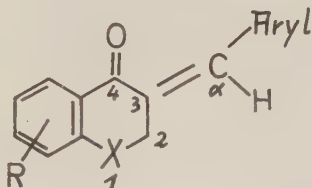
Im IR-Spektrum (vgl. Tabelle Seite 17) findet man bei allen Verbindungen eine scharfe Carbonylbande im Bereich von $1650 - 1670 \text{ cm}^{-1}$. Dagegen ist die Lage der C=C Valenzschwingung der Doppelbindung nicht eindeutig anzugeben, da sie meist mit den sehr starken Banden der aromatischen C=C Ringschwingungen zusammenfällt. Als Beispiel sei das 2-Methyl-3-benzyliden-1-thia-4-chromanon angegeben:



1660 cm^{-1} C=O Valenzschwingung der Carbonylgruppe
 1600 cm^{-1} Starke Bande, die die Banden der C=C Doppelbindung und der Phenylgruppe enthält.

Nur ein Teil der 3-Benzyliden-Verbindungen war in Deuterochloroform ausreichend löslich um ein NMR-Spektrum zu erhalten (vgl. Tabelle Seite 17).

Bei den Verbindungen ohne Substitution am C-2 (entsprechend nebenstehender Struktur) findet man das Signal der beiden H-Atome am C-2 als Dublett mit



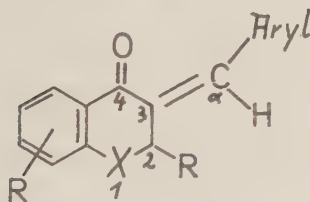
$J = 1-2$ Hz infolge einer

allylischen Kopplung mit dem H-Atom an $C\alpha$. Merkwürdigerweise ist die Kopplungskonstante bei $X = O$ größer als bei $X = S$. Auch die Lage des Signals hängt stark von der Natur des Heteroatoms ab:

für $X = O$ liegt es nahe bei $\tau = 4,75$

für $X = S$ liegt es nahe bei $\tau = 5,9$

Das Signal des H-Atoms am $C\alpha$ findet man unabhängig von der Natur des Heteroatoms um $\tau = 2,3$. Das zu erwartende Triplet wurde nur bei der Verbindung I mit $X = O$ gefunden. In den anderen Fällen war das Signal verhältnismäßig breit und nicht aufgelöst.

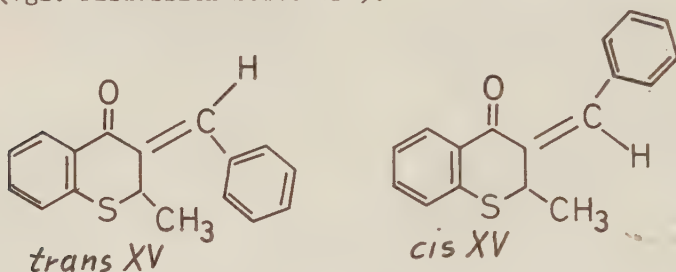


Bei den Verbindungen mit einem Substituenten an C-2 ist die Lage und Form des 1H -Kernresonanzsignals stark abhängig von der Art des Substituenten R.

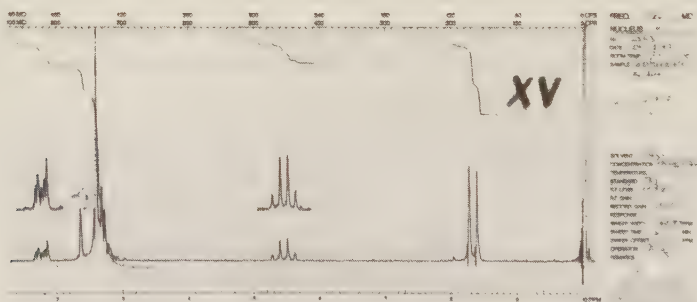
Bei $R = CH_3$ wird das Signal des H-Atoms an C-2 zu einem Quadruplett aufgespalten. Die zusätzliche Aufspaltung dieser 4 Signale durch die allylische Kopplung mit dem H-Atom

an C α ist nur bei der Verbindung III zu beobachten.

Bei der Verbindung XV schien die Möglichkeit gegeben, mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu unterscheiden, ob die Substituenten an der Doppelbindung cis oder trans angeordnet sind (vgl. Diskussion Seite 15).

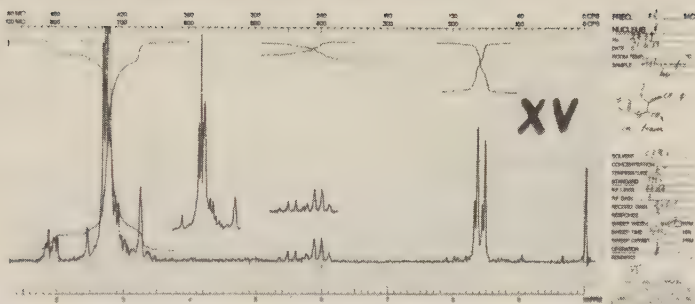


Im NMR-Spektrum des wie üblich dargestellten XV findet man:



- $\tau = 8,3$ Dublett der Methylgruppe an C-2 ; $J = 7.5$ Hz
- $\tau = 5.4$ Quadruplett des H-Atoms am C-2 ; $J = 7.5$ Hz
- $\tau = 2,3$ Singulett des H-Atoms an C α .

Nach dem Bestrahlen der Verbindung XV (ca. 0,5 proz. Lösung in Benzol) mit einer Hg-Hochdrucklampe wurde ein Öl erhalten, das folgendes Kernresonanzspektrum zeigt.



Es enthält zwei Sätze von Signalen, welche sich lediglich in der Lage und Intensität der Signale unterscheiden, nicht aber in der Zahl der Signale. Auch die Kopplungskonstanten sind nahezu ohne Unterschied.

Der intensitätsschwächere Satz ist identisch mit dem Spektrum der nicht bestrahlten Verbindung XV. Der intensitätsstärkere Satz (Intensitätsverhältnis ca. 1:3) enthält folgende Signale:

$\tau = 8,4$ Dublett der Methylgruppe an C-2 ; $J = 7.0$ Hz

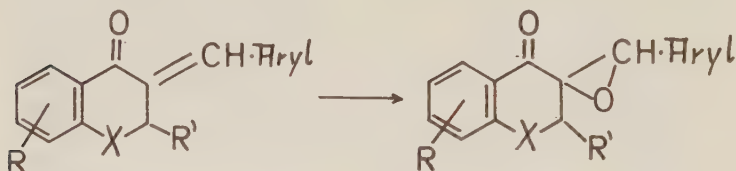
$\tau = 5,95$ Quadruplett des H-Atoms an C-2 ; $J = 7.0$ Hz

$\tau = 3,2$ Singulett des H-Atoms an C α

(eine allylische Kopplung ist hier schwach angedeutet).

Auf Grund der auf Seite 18 diskutierten Beeinflussung der Methylgruppe durch den Benzolring und des H-Atoms an C α durch die Carbonylgruppe bei trans- Stellung der Phenylgruppe zur Carbonylgruppe ist das intensitätsstärkere Spektrum einem bisher nicht rein dargestellten trans- XV zuzuordnen. Das in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial benutzte XV ist daher die cis- Form.

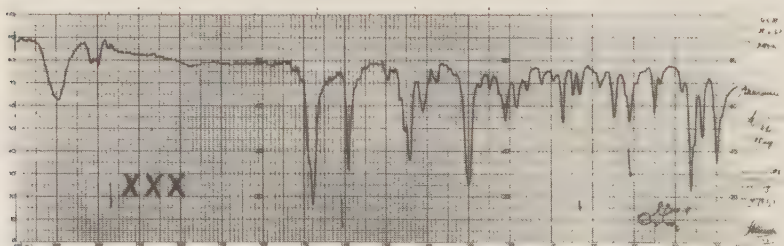
2. Die 3. α -Oxido-Ketone wurden durch Oxydation der Benzyliden-Verbindungen mit Wasserstoffperoxid/Natronlauge²⁴⁾ dargestellt.



Die 3. α -Oxidoketone mit Sulfonfunktion, Verbindung XXII bis XXVII wurden durch nachträgliche Oxydation der Sulfidfunktion mit 30-proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig erhalten. Alle hier dargestellten 3. α -Oxidoketone sind farblos, wohlkristallisiert und entsprechen in ihrem Löslichkeitsverhalten den 3-Benzylidenketonen.

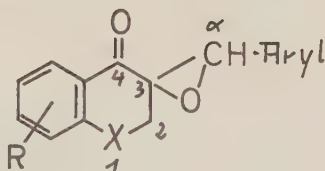
Im IR-Spektrum (fest in KBr) findet man bei allen Verbindungen eine scharfe Carbonylbande im Bereich von 1680 - 1700 cm^{-1} , sowie scharf ausgeprägte aromatische C=C Ring-schwingungen.

So zeigt zum Beispiel das IR-Spektrum von Verbindung XXX folgende wichtige Banden:



1680 cm^{-1}	} C = O	Valenzschwingung der Carbonylgruppe
1590 cm^{-1}		
1560 cm^{-1}		
1495 cm^{-1}		

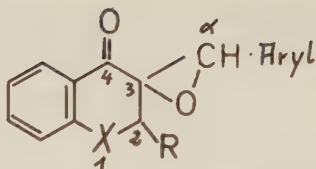
In den ^1H -Kernresonanzspektren (in CDCl_3) der Verbindungen ohne Substituenten an C-2 findet man folgende Lage der Signale und Kopplungskonstanten:



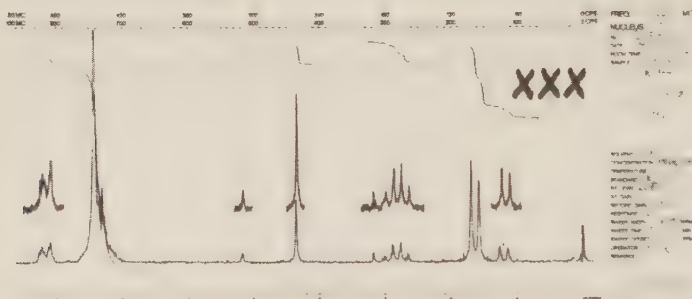
Verb.	τ_{H^α}	$\tau_{\text{H}_{\text{C-2}}}$	Abstand A-B-Teil	J_{AB} der $\text{H}_{\text{C-2}}$
XVIII	5.5	5.75	15 Hz	12 Hz
XXII	5.63	6.95	57 Hz	12 Hz
XXVI	5.55	6.8	63 Hz	14 Hz
XXVII	5.5	6.8	62 Hz	13 Hz
XXXI	5.65	6.9	66 Hz	12 Hz
XXXII	5.45	6.35	23 Hz	15 Hz
XXXIII	5.48	6.35	30 Hz	12 Hz
XXXVIII	5.6	6.4	18 Hz	12 Hz

Es fällt auf, daß die Entfernung zwischen dem A- und B-Teil des AB-Systems (der H-Atome an C-2) stark mit der Natur des Heteroatoms variiert. Der Abstand steigt von $\text{X} = \text{O}$ über $\text{X} = \text{SO}$, SO_2 zu $\text{X} = \text{S}$ und Se .

Die Verbindungen mit Substituenten an C-2 zeigen in Analogie zu den Benzylidenverbindungen die erwartete Lage und Aufspaltung der Signale.



Das NMR-Spektrum des rohen 3. α -Oxido-3-benzyl-2-methyl-1-thia-4-chromanons (XXX) enthält im Verhältnis 8:1 die Signale der cis- und der trans- Verbindung, wie dies auf Seite 27 abgeleitet ist.



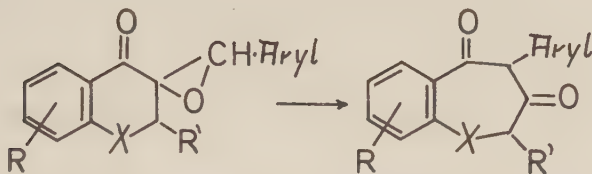
Die Signale der cis- Verbindung sind:

- $\tau = 8,4$ Das Dublett der Methylgruppe an C-2
- $\tau = 7,25$ Das Quadruplett des H-Atoms an C-2
- $\tau = 5,7$ Das Singulett des H-Atoms an C α

Die Signale der trans- Verbindung sind:

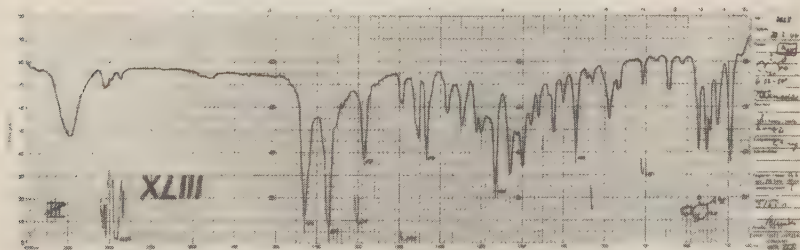
- $\tau = 8,8$ Das Dublett der Methylgruppe an C-2
- $\tau = 7,2$ Das Quadruplett des H-Atoms an C-2
- $\tau = 4,8$ Das Singulett des H-Atoms an C α

3. Die durch Umlagerung aus den 3. α -Oxidoketonen dargestellten heterocyclischen 1,3-Diketone sind



farblose, kristalline Verbindungen. Mit Ausnahme der Sulfonverbindungen sind sie in den meisten Lösungsmitteln relativ gut löslich. Die zur Erhöhung der Löslichkeit hergestellte Verbindung XLVI (mit p-Fluor-Substitution) war leider auch nur sehr mäßig löslich.

Alle Diketone mit Sauerstoff- oder Sulfid-Funktion als Heteroatom zeigen fest in Kaliumbromid ein reines Diketon-spektrum. Die C = O Valenzschwingungen liegen im Bereich von 1730 bis 1740 cm^{-1} bzw. von 1670 bis 1690 cm^{-1} . Als Beispiel sei angeführt:

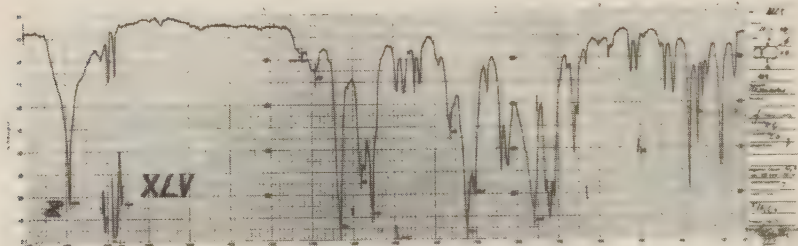


1732 cm^{-1} C = O Valenzschwingung einer normalen Carbonylgruppe

1673 cm^{-1} C = O Valenzschwingung

Dagegen zeigen die IR-Spektren (fest in KBr) der Sulfonverbindungen zusätzlich Banden im Bereich 3500 cm^{-1} (O - H Valenzschwingung).

So findet man zum Beispiel im Spektrum von XLV folgende Banden:



3550 cm^{-1} O-H Valenzschwingung
 1735 cm^{-1} C=O Valenzschwingung einer Carbonylgruppe in einer enolisierenden 1.3-Diketongruppierung
 1698 cm^{-1}

1631 cm^{-1} C=O Valenzschwingung, konjugiert zur Phenylgruppe und Doppelbindung

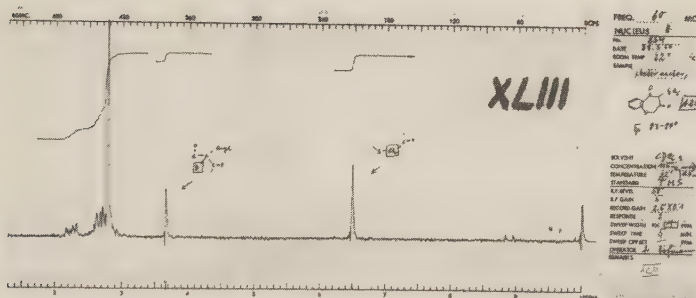
1557 cm^{-1} C=C Valenzschwingung einer konjugierten Doppelbindung

1321 cm^{-1} S=O Valenzschwingung (symm.)

1160 cm^{-1} S=O Valenzschwingung (asymm.)

Alle NMR-Spektren wurden in CDCl_3 als Lösungsmittel aufgenommen. Die wichtigsten Signale sind in der Tabelle Seite 35 zusammengefaßt.

Als Beispiel für eine am C-2-Atom unsubstituierte Verbindung sei das Spektrum von XLIII angeführt.

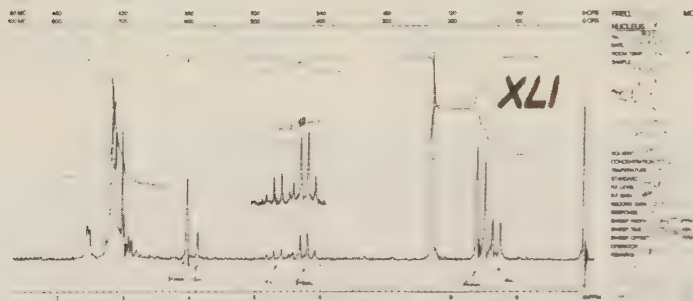


$\tau = 3.67$ Singulett für das H-Atom an C-4

Als Beispiel für die auf Seite 35 diskutierte cis/trans Isomerie von Substituenten an C-2 zu Substituenten an C-4 sei das Spektrum von XLI angeführt:



- $\tau = 8.4$ Dublett der Methylgruppe an C-2
 $\tau = 7.65$ Singulett der Methylgruppe an C-7
 $\tau = 5.75$ Quadruplett des H-Atoms an C-2
 $\tau = 3.95$ Singulett des H-Atoms an C-4



Die Signale des Satzes der trans- Verbindung liegen an der gleichen Stelle wie im Reinprodukt.

Für den Satz des cis- Isomeren findet man folgende Werte:

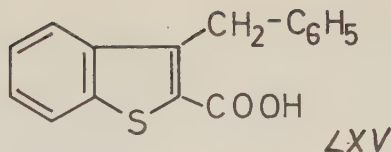
- $\tau = 8.7$ Dublett der Methylgruppe an C-2
 $\tau = 7.65$ Singulett der Methylgruppe an C-7
 $\tau = 5.35$ Quadruplett des H-Atoms an C-2
 $\tau = 4.1$ Singulett des H-Atoms an C-4

Das Isomerengemisch liegt etwa im Verhältnis 3:1 vor.

4. Abbau der Diketone XLIII und XLV mit Natriumalkoholat

Die Strukturen der bei dem auf Seite 39 diskutierten Abbau der Verbindungen XLIII und XLV erhaltenen Carbonsäuren wurde mit Hilfe der Analysen, IR- und NMR-Spektren ermittelt.

So zeigt das IR-Spektrum (fest in KBr) der Abbausäure LXV folgende wichtige Banden:

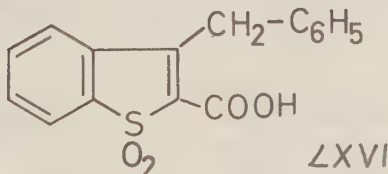


2800 cm ⁻¹	}	breite O-H Valenzschwingung einer Carboxylgruppe
2600 cm ⁻¹		
1670 cm ⁻¹		C=O Valenzschwingung der Carboxylgruppe; typisch breit und stark.
1605 cm ⁻¹	}	aromatische C=C Ringschwingungen
1595 cm ⁻¹		
1495 cm ⁻¹		
1530 cm ⁻¹		C=C Valenzschwingung in der für Thiophenverbindungen typische Lage ⁵⁶⁾ .

Im NMR-Spektrum (in Deuteropyridin) der gleichen Abbausäure LXV findet man folgende Signale:

$\tau = 5.1$	Das Singulett der beiden benzyllischen H-Atome
$\tau = 3$ bis 1.8	Die Signale der aromatischen H-Atome
$\tau = -2.3$	Das Singulett des H-Atoms an der Carboxylgruppe.

Das IR-Spektrum (fest in KBr) der Abbausäure LXVI enthält folgende wichtige Banden:



1645 cm ⁻¹	C=O Valenzschwingung der Carboxylgruppe; breit und intensiv
-----------------------	---

1595 cm ⁻¹	}	C=C	Valenzschwingung der aromatischen Ringe
1580 cm ⁻¹			
1495 cm ⁻¹			
1575 cm ⁻¹		C=C	Valenzschwingung der Doppelbindung im Ring des Thionaphthensulfons
1310 cm ⁻¹		S=O	Valenzschwingung (symm.)
1170 cm ⁻¹		S=O	Valenzschwingung (asymm.)

Bei diesem Spektrum fällt auf, daß keine Banden einer O-H Valenzschwingung enthalten sind. Das wird gelegentlich beobachtet, wenn die Hydroxylgruppe durch eine außerordentlich starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung festgelegt ist. Um diese Brückenbindung zu lösen, wurde das Spektrum einer Lösung von LXVI in Pyridin aufgenommen, wobei mit reinem Lösungsmittel kompensiert wurde. Das Spektrum enthielt nunmehr die für Carboxylgruppen typischen OH- Valenzschwingungen bei 2900 und 2600 cm⁻¹.

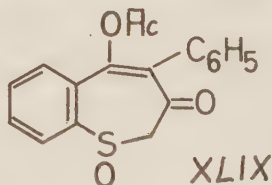
Das NMR-Spektrum (in Deuteropyridin) der obigen Abbausäure LXVI enthält folgende Signale:

$\tau = 5.5$	Das Singulett der beiden benzyllischen H-Atome
$\tau = 3$ bis 1.7	Die Signale der aromatischen H-Atome
$\tau = -3.6$	Das Singulett des H-Atoms an der Carboxylgruppe

5. Darstellung, Struktur und Eigenschaften der Enolacetate

a) Die einzige 7-Ringverbindung dieser Arbeit mit Sulfoxidfunktion, Verbindung

XLIX, besitzt nebenstehende Struktur auf Grund folgender Eigenschaften.



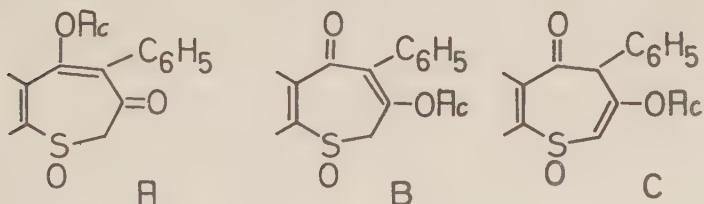
Das IR-Spektrum (fest in KBr) enthält folgende Banden:

1765 cm^{-1}	Die C=O Valenzschwingung des Enolacetates
1670 cm^{-1}	Die C=O Valenzschwingung der Carbonylgruppe
1625 cm^{-1}	Die C=C Valenzschwingung der Doppelbindung
1060 cm^{-1}	Die S=O Valenzschwingung der Sulfoxidfunktion

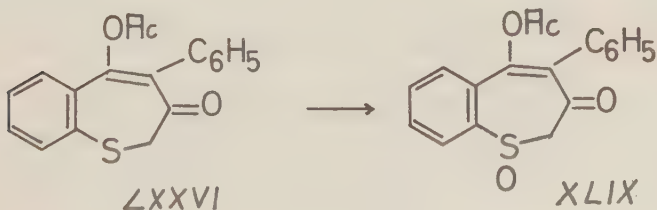
Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) enthält folgende Signale:

$\tau = 8.1$	Das Singulett der 3H-Atome der Acetoxygruppe
$\tau = 5.75$	Das AB-System der CH_2 -Gruppe mit $J_{AB} = 16 \text{ Hz}$
$\tau = 2 - 3$	Die Signale von 9 aromatischen H-Atomen.

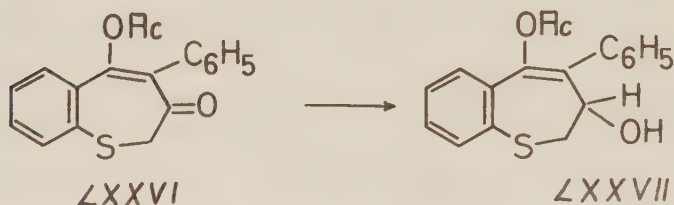
Die obigen Daten schließen den Fall C aus, lassen aber keine Entscheidung zu zwischen den beiden Möglichkeiten A und B.



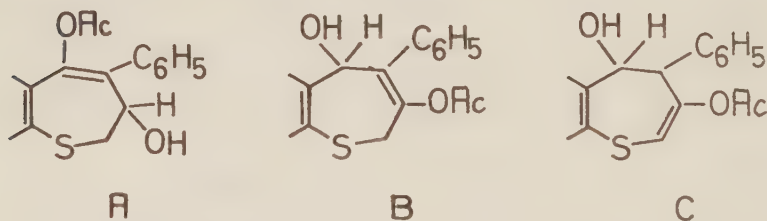
Die Entscheidung für das Vorliegen der Struktur A wird auf folgende Weise getroffen: Verbindung XLIX wurde durch Oxidation des Sulfidmonoacetates LXXVI hergestellt.



Da bei der Festlegung der Struktur des Sulfidmonoacetates die gleichen Schwierigkeiten aufgetreten sind, wurde dessen Struktur eindeutig festgelegt durch Reduktion zum entsprechenden sekundären Alkohol LXVII.



Hier läßt sich mit dem NMR-Spektrum (in CDCl_3) eindeutig zugunsten des Falles A entscheiden.

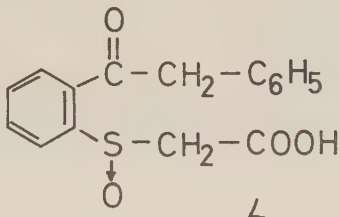


- $\tau = 8.25$ Das Singulett der 3H -Atome der Acetoxygruppe
- $\tau = 7.6$ Das Dublett der Hydroxylgruppe, entstanden durch Kopplung mit dem H-Atom am gleichen C-Atom; $J = 9 \text{ Hz}$
- $\tau = 6.75$ Das Dublett der beiden H-Atome am C-2, entstanden durch Kopplung mit dem einen H-Atom an C-3; $J = 6 \text{ Hz}$
- $\tau = 5.35$ Das Multiplett des einen H-Atoms an C-3

Das Spektrum spricht eindeutig für den Fall A, womit die Strukturen der Verbindungen LXXVI und XLIX gesichert sind.

Die Struktur der mit Kaliumcarbonat/Methanol aus XLIX erhaltenen Carbonsäure L ergibt sich wieder aus Analyse, IR- und NMR-Spektrum:

Im IR-Spektrum (fest in KBr) findet man folgende wichtige Banden:



2600 cm^{-1}
 2500 cm^{-1} } O-H Valenzschwingungen der Carboxylgruppe
 1715 cm^{-1} } Eine sehr breite Bande von C=O Valenzschwingungen (Halbwertsbreite ca. 50 cm^{-1}), welche neben dem Säurecarbonyl noch die Kettonbande enthält.

1595 cm^{-1}
 1580 cm^{-1}
 1500 cm^{-1} } Die C=C Valenzschwingungen der aromatischen ringe.
 1060 cm^{-1} } S=O Valenzschwingung der Sulfoxidfunktion.

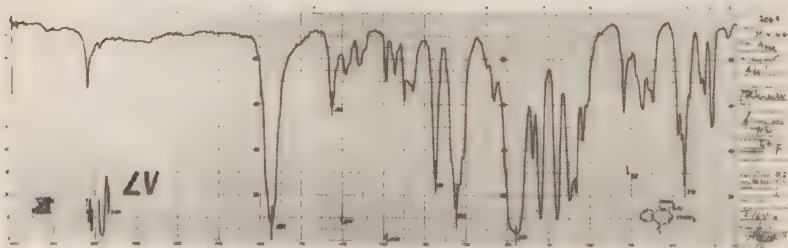
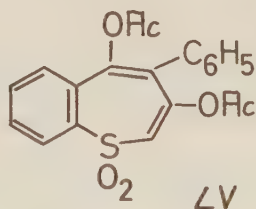
Das NMR-Spektrum der Abbausäure L enthält folgende Signale:

$\tau = 5.85$ Das Singulett der beiden H-Atome zwischen Phenyl- und Carbonylgruppe
 $\tau = 5.5$ Das AB-System der beiden H-Atome zwischen Sulfoxid- und Carboxylgruppe mit $J_{AB} = 13,5\text{ Hz}$
 $\tau = 2.8 - 1.1$ Die Signale von 9 aromatischen H-Atomen
 $\tau = -1,35$ Das Singulett des H-Atoms an der Carboxylgruppe.

b) Die Dienolacetate LI bis LVI wurden gewöhnlich direkt aus den entsprechenden Diketonen durch Behandlung mit Pyridin/Acetanhydrid dargestellt. Die in 2-Stellung substituierten Verbindungen konnten auch durch Erhitzen der Diketone mit Natriumacetat in Acetanhydrid erhalten werden. Alle Verbindungen dieser Reihe sind farblos, gut kristallisierend und von mäßiger Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln.

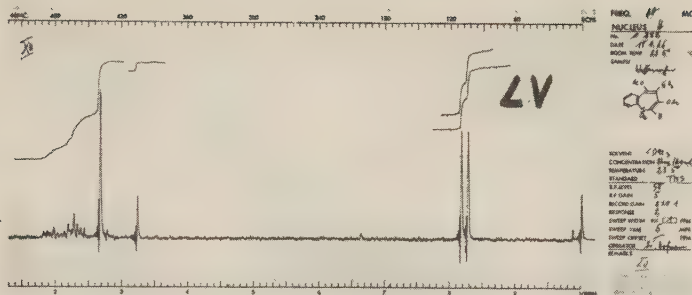
Die IR- und NMR-Daten aller Verbindungen sind in der Tabelle auf Seite 43 zusammengefaßt.

Als Beispiel für eine Verbindung dieser Reihe ohne Substituenten an C-2 sei ein IR- und NMR-Spektrum von Verbindung LV angeführt.



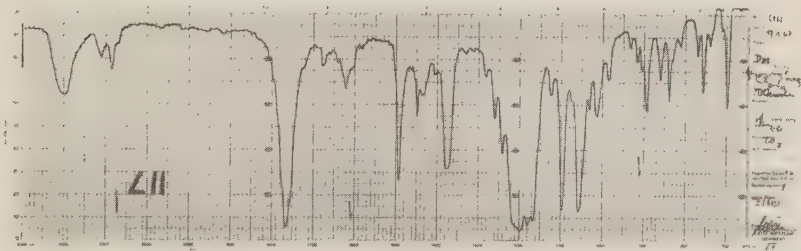
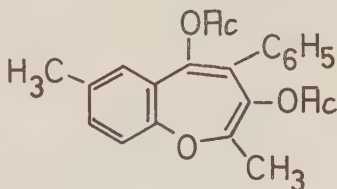
1775 cm^{-1} C=O Valenzschwingung der Vinylestergruppierung
1324 cm^{-1} S=O Valenzschwingung (symm.)

Die asymmetrische S=O Valenzschwingung ist wegen der sehr breiten C-O Schwingung bei 1180 cm^{-1} nicht zu beobachten.

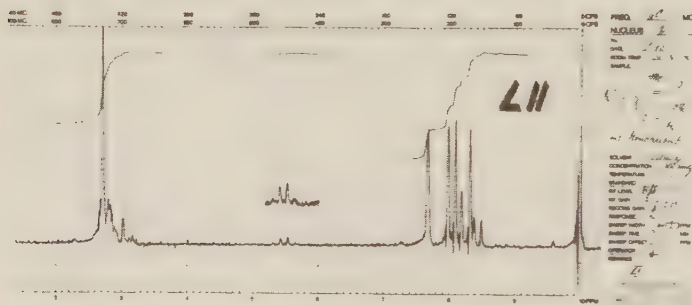


- $\tau = 8.28$ Je ein Singulett der drei H-Atome der beiden
 $\tau = 8.20$ Enolacetatgruppen
 $\tau = 3.25$ Singulett für das H-Atom am C-2

Als Beispiel für eine Verbindung dieser Reihe mit Substituenten am C-2 werden IR- und NMR-Spektrum von Verbindung LII angeführt.



1765 cm^{-1} C=O Valenzschwingung der beiden Enolacetate
 1620 cm^{-1} C=C Valenzschwingung der Doppelbindungen.



$\tau = 8,35$ Das Singulett der Methylgruppe an C-2
 $\tau = 8,1$ Die Singuletts für die beiden Enolacetatgruppen
 $\tau = 8,0$
 $\tau = 7,7$ Das Singulett für die Methylgruppe an C-7
 $\tau = 3,2 - 2,6$ Die Signale für die aromatischen H-Atome

6. Umlagerung der Dienolacetate

a) Das bei der rein thermischen Umlagerung der Verbindungen LIV und LV erhaltene Produkt ist bereits in der Literatur beschrieben.

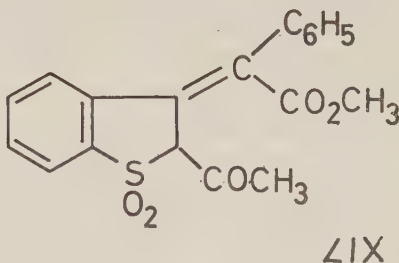
b) Thermische Umlagerung in Gegenwart eines gleichgewichtsverschiebenden Acylierungsmittels:

Zur Umlagerung der Verbindung LIV mit Natriumacetat/Acetanhydrid bzw. mit Acetanhydrid/Pyridin wurden in der Dissertation keine weiteren, gegenüber der Diplomarbeit¹⁴⁾ neuen Ergebnisse beigetragen.

Dagegen schien es notwendig, den Strukturvorschlag für das mit Natriumacetat/Acetanhydrid aus LV erhaltene Um-

lagerungsprodukt LVIII durch einen Abbau zu stützen (vgl. Schema Seite 50).

Bei der Behandlung von LVIII mit Kaliumcarbonat/Methanol bei Raumtemperatur erhielt man mit guter Ausbeute den Methylester LIX, dessen Struktur durch Analyse, weiteren Abbau, sowie IR- und NMR-Spektrum gesichert ist.



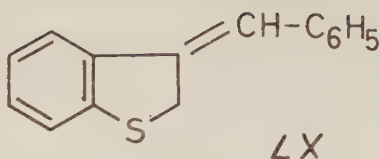
Im IR-Spektrum (fest in KBr) findet man folgende wichtige Banden:

1735 cm ⁻¹	C=O Valenzschwingung des Methylesters
1700 cm ⁻¹	C=O Valenzschwingung der Carbonylgruppe
1625 cm ⁻¹	C=C Valenzschwingung der Doppelbindung
1600 cm ⁻¹	C=C Valenzschwingungen der Aromaten
1575 cm ⁻¹	
1495 cm ⁻¹	
1310 cm ⁻¹	S=O Valenzschwingung (symm.)
1160 cm ⁻¹	S=O Valenzschwingung (asymm.)

Im NMR-Spektrum (in CDCl₃) findet man folgende Signale:

$\tau = 7.3$	Das Singulett der β H-Atome neben der Carbonylgruppe
$\tau = 6.3$	Das Singulett der β H-Atome des Methylesters
$\tau = 4.15$	Das Singulett des H-Atoms zwischen Sulfon- und Carbonylgruppe
$\tau = 3.7 - 2.2$	Die Signale von 9 aromatischen H-Atomen .

Erhitzen des Methyl-
esters LIX mit Na-
tronlauge in Dioxan
unter Rückfluß lie-
ferte die Verbindung
LX. Die gleiche Ver-
bindung LX wird er-
halten, wenn man das



Umlagerungsprodukt LVIII direkt der obigen Behandlung un-
terwirft. Die Struktur von LX folgt aus Analyse, weiteren
Abbau und aus dem IR-Spektrum. Wegen der Schwerlöslichkeit
von LX konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Im IR-Spektrum (fest in KBr) findet man folgende wichtige
Banden:

1635 cm ⁻¹	C=C Valenzschwingung der Doppelbindung
1590 cm ⁻¹	C=C Valenzschwingungen der Phenylgruppen
1580 cm ⁻¹	
1495 cm ⁻¹	
1410 cm ⁻¹	Knick-Schwingung der CH ₂ -Gruppe im Ring
1295 cm ⁻¹	S=O Valenzschwingung (symm.)
1155 cm ⁻¹	S=O Valenzschwingung (asymm.) .

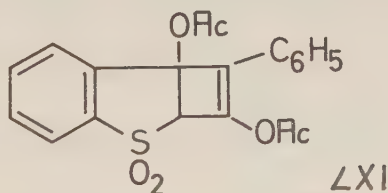
Der weitere Abbau der Verbindung LX erfolgte durch Ozon-
spaltung in Methylenchlorid bei -50°. Dabei wurde mit Vor-
teil nach G. HESSE u. E. BAYER⁵⁷⁾ das Ozon zuerst an Kiesel-
gel adsorbiert und anschließend mit einem Stickstoff-
strom desorbiert und in die Methylenchlorid-Lösung ein-
geleitet. Die oxydative Aufarbeitung des Ozonids erfolgte
mit Perameisensäure nach der im "Organikum"⁵⁸⁾ ange-
gebenen allgemeinen Vorschrift. Das entstandene 2.3-Di-
hydro-benzo[b]thiophen-3-on-1.1-dioxid war nach Festpunkt
und IR-Spektrum identisch mit einem authentischen Präpa-
rat⁴³⁾.

Das bereits in der Diplomarbeit diskutierte IR-Spektrum der Verbindung LVIII (fest in KBr) enthielt nur eine als solche erkennbare Carbonylbande. Daher wurde noch ein IR-Spektrum in Chloroform-Lösung mit einem Beckmann-IR-12 Spektrophotometer aufgenommen. Auch hier wurde nur eine breite Carbonylbande gefunden, deren Spitze bei $1737,5 \text{ cm}^{-1}$ lag. Daneben waren noch mindestens fünf ausgeprägte Schultern zu erkennen: bei 1765; 1753,5; 1746; 1742,5 und 1734 cm^{-1} . Eine Zuordnung konnte nicht getroffen werden.

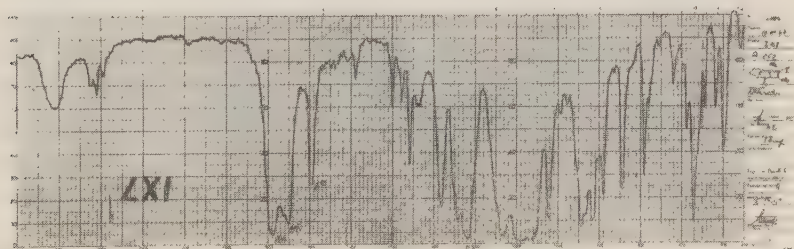
c) Umlagerung unter dem Einfluß von UV-Bestrahlung

Die Umlagerung bzw. Resistenz der Verbindungen LIV bzw. LI wurde bereits in Abschnitt 8c eingehend besprochen.

Die Bestrahlung der Verbindung LV lieferte eine neue Verbindung LXI, deren Struktur aus Analyse, IR- und NMR-Spektrum und Massenspektrum ermittelt wurde:

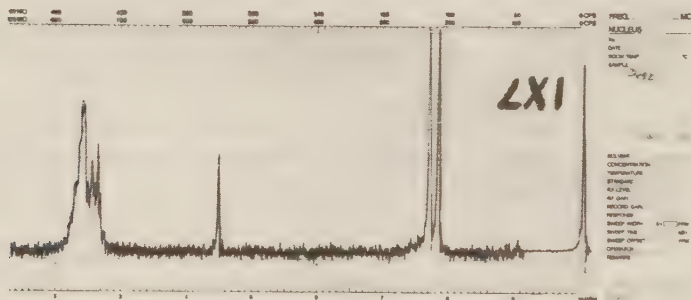


Im IR-Spektrum (fest in KBr) findet man folgende wichtige Banden:



1785 cm^{-1}	C=O Valenzschwingung der Enolacetatgruppe
1745 cm^{-1}	C=O Valenzschwingung der tert. Allyl-acetatgruppe
1690 cm^{-1}	C=C Valenzschwingung der Doppelbindung
1600 cm^{-1}	C=C Valenzschwingungen der aromatischen Gruppen
1585 cm^{-1}	
1495 cm^{-1}	
1310 cm^{-1}	S=O Valenzschwingung (symm.)

Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) enthält folgende Signale:



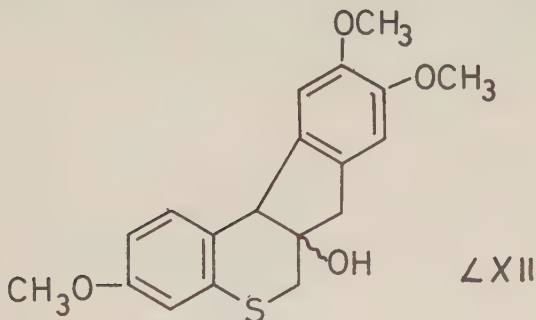
$\tau = 7.8$	Das Singulett der 3H -Atome der tert. Allyl-acetatgruppe
$\tau = 7.65$	Das Singulett der 3H -Atome der Enolacetatgruppierung
$\tau = 4.45$	Das Singulett des einen H-Atoms zwischen Enolacetat-, Acetat- und Sulfongruppierung
$\tau = 2.8 - 2.2$	Die Signale von 9 aromatischen H-Atomen.

7. Versuche zur Darstellung von 1-Thia-brasilin

Das durch die Lithiumalanatreduktion von Verbindung XXV erhaltene Gemisch der cis- trans- isomeren Diole war ein braunes Öl, welches dem IR-Spektrum (100 % Film) nach keine Carbonylbande mehr enthält. Es wurde nicht weiter untersucht, sondern sofort mit Eisessig/Perchlorsäure

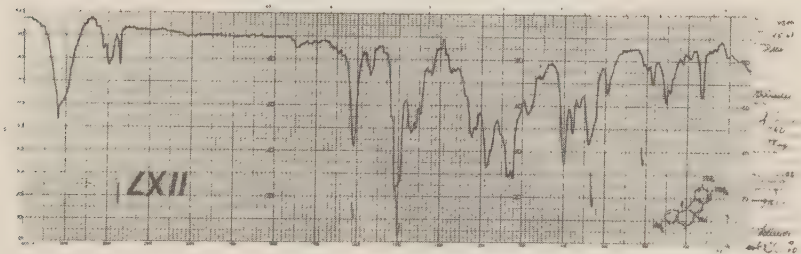
analog den Angaben von O. DANN und H. HOFMANN¹⁵⁾ behandelt. Beim Aufarbeiten entstand ein ziegelrotes Reaktionsprodukt, das aus Essigester umkristallisiert werden konnte.

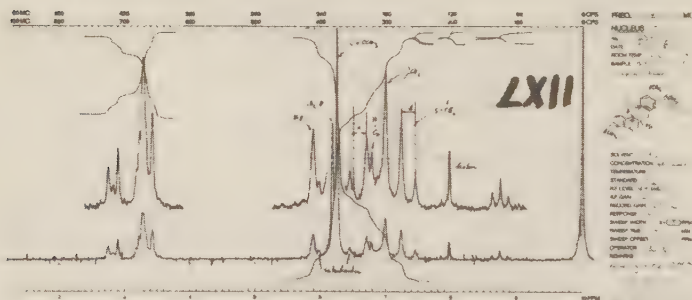
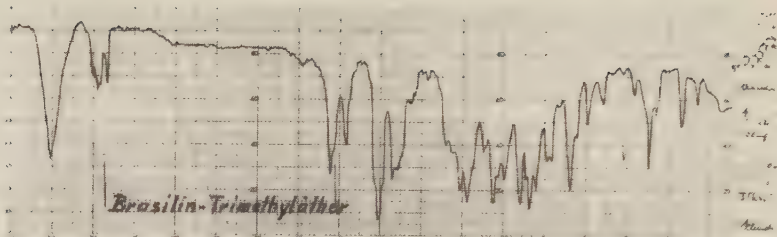
Das Reaktionsprodukt ist ein 1-Thia-brasilintrimethyläther.



Das IR-Spektrum (fest in KBr) enthält folgende wichtige Banden:

3600 cm^{-1}	OH Valenzschwingung der tert. Hydroxylgruppe
1605 cm^{-1}	} C=C Valenzschwingungen der aromatischen Ringe
1565 cm^{-1}	
1500 cm^{-1}	





- $\tau = 7$ Das AB-System der S-CH₂-Gruppe mit $J_{AB} = 12$ Hz
- $\tau = 7$ Das Singulett der beiden benzyllischen H-Atome
- $\tau = 6.8$ Das Singulett des einzelnen benzyllischen H-Atoms
- $\tau = 6.25$ Das Singulett von 6H-Atomen zweier identischer Methoxylgruppen
- $\tau = 6.20$ Das Singulett von 3H-Atomen einer weiteren Methoxylgruppe
- $\tau = 5.9$ Das Singulett eines Hydroxyl-H-Atoms
- $\tau = 3.5 - 2.7$ Die Signale von 5 aromatischen H-Atomen .

C. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop "Monoskop VS" der Firma H. BOCK Frankfurt/Main ermittelt und sind unkorrigiert.

Herrn ZANKEL, Institut für organische Chemie Erlangen, verdanke ich die Elementaranalysen. Die C,H-Bestimmungen der fluorhaltigen Verbindungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium von A. BEPNHARDT im Max-Planck-Institut für Kohleforschung Mülheim(Ruhr) durchgeführt.

Alle Angaben über Lösungsmittelgemische beziehen sich auf Raumteile. Für alle Ansätze, bei denen über längere Zeit gerührt werden mußte, wurde mit Vorteil der "Magnetomix M II" der Firma COLORA herangezogen.

Die IR-Spektren wurden von Frl. SCHMIDT und Herrn Dipl. Chem. SALBECK mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät aufgenommen.

Herrn GÜNTNER verdanke ich die Massenspektren, die mit einem Massenspektrometer Atlas Typ CH 4 erhalten wurden.

Frau NUDING und Univ. Doz. Dr. H. HOFMANN haben mir die Kernresonanzspektren mit einem 60 MHz-Gerät der Firma JEOL, Tokyo gemessen, wobei Tetramethylsilan als innerer Standard diente.

Bei der Diskussion der IR-, NMR- und Massenspektren standen mir Univ. Doz. Dr. H. HOFMANN und Dr. A. HAAG hilfreich zur Seite, wofür ich ihnen an dieser Stelle herzlich danken will.

I) Darstellung der Benzylidenverbindungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In die Lösung äquivalenter Mengen von 1-Thiachromanon-(4) und des entsprechenden Aldehyds in 96-proz. Äthanol leitet man einen kräftigen Strom trockenes Chlorwasserstoffgas ein, bis die Lösung eine dunkelrote Farbe annimmt. Dies entspricht meist der Sättigung der Lösung mit Chlorwasserstoffgas. Die Reaktionstemperatur wird dabei durch Kühlen mit Wasser bei 50 - 60° gehalten. Nach dem Einleiten läßt man den Ansatz bei Raumtemperatur stehen, wobei das Reaktionsprodukt langsam auskristallisiert. Dann wird die mehr oder weniger intensiv gelbe Verbindung abgesaugt, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

1. 3-Benzyliden-1-thia-4-chromanon (V)¹⁴⁾

2. 3-(4'-Fluorbenzyliden)-1-thia-4-chromanon (X)

Die Lösung von 6,6 g (40 mmol) 1-Thia-4-chromanon und 5 g (40 mmol) p-Fluorbenzaldehyd in 60 ml 96-proz. Äthanol wurde wie oben beschrieben behandelt. Die Ausbeute betrug 10 g (100 % d. Th.) und schmolz bei 99 - 100°. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol brachte eine gelbe, schuppige Analysenprobe vom Schmelzpunkt 100 - 102°.

Analyse:

C ₁₆ H ₁₁ OSF	MG	270		
Gefunden:	C	: 71,11 %	H	: 4,01 %
Berechnet:	C	: 71,18 %	H	: 4,07 %

3. 3-(4'-Chlorbenzyliden)-1-thia-4-chromanon (XI)

Die Lösung von 6,4 g (39 mmol) 1-Thia-4-chromanon und 5,6 g (39 mmol) p-Chlorbenzaldehyd in 100 ml 96-proz. Äthanol wurde wie oben beschrieben behandelt. Die Ausbeute betrug

9,5 g; nahezu quantitativ. Die gelben Nadeln schmolzen bei 131 - 133°. Umkristallisation aus Essigester lieferte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 131 - 133°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}OSCl$	MG	286
Einwaage:		4,682 mg
Auswaagen:	11,507 mg CO_2	und 1,701 mg H_2O
Gefunden:	C : 67,07 %	H : 4,06 %
Berechnet:	C : 67,10 %	H : 3,85 %

4. 3-(4'-Nitrobenzyliden)-1-thia-4-chromanon (XII)

Die Lösung von 7 g (42,5 mMol) 1-Thia-4-chromanon und 6,45 g (42,5 mMol) p-Nitrobenzaldehyd in 100 ml 96-proz. Äthanol wurde wie oben beschrieben behandelt. Die Ausbeute betrug 10 g (nahezu quantitativ). Die gelben Kristalle schmolzen bei 200 - 202°. Umkristallisation aus viel Methanol lieferte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 204 - 205°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}NO_3S$	MG	297
Einwaage:		4,441 mg
Auswaagen:	10,471 mg CO_2	und 1,583 mg H_2O
Gefunden:	C : 64,35 %	H : 3,99 %
Berechnet:	C : 64,60 %	H : 3,71 %

5. 3-(4'-Dimethylaminobenzyliden)-1-thia-4-chromanon (XIII)

Die Lösung von 3,3 g (20 mMol) 1-Thia-4-chromanon und 3 g (20 mMol) p-Dimethylaminobenzaldehyd in 50 ml 96-proz. Äthanol wurde wie oben beschrieben behandelt. Mit 2n-NaOH wurde aus der gelbbraunen Lösung eine Substanz ausgefällt, die 4,5 g (76 % d. Th.) wog und bei 150 - 152° schmolz. Die gelben Kristalle wurden zur Analyse aus Aceton umkristallisiert und hatten dann einen Schmelzpunkt von 155 - 156°.

Analyse:

$C_{18}H_{17}NOS$	MG 295	
Einwaage:	4,550 mg	
Auswaagen:	12,200 mg CO_2	und 2,425 mg H_2O
Gefunden:	C : 73,18 %	H : 5,96 %
Berechnet:	C : 73,25 %	H : 5,76 %

6. 3-(2'-Nitrobenzyliden)-1-thia-4-chromanon (XIV)

Die Lösung von 3,5 g (21,2 mMol) 1-Thia-4-chromanon und 3,2 g (21,2 mMol) o-Nitrobenzaldehyd in 50 ml 96-proz. Äthanol wurde wie oben behandelt. Aus der mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Lösung fielen nach 5 Tagen gelbe Kristalle aus. Die Ausbeute betrug 2,5 g (40 % d.Th.) und schmolz bei 111 - 112°. Umkristallisation aus Essigester brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 114 - 116°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}NO_3S$	MG 297	
Einwaage:	4,394 mg	
Auswaagen:	10,367 mg CO_2	und 2,463 mg H_2O
Gefunden:	C : 64,39 %	H : 4,02 %
Berechnet:	C : 64,60 %	H : 3,71 %

7. 3-(3',4'-Dimethoxybenzyliden)-1-thia-4-chromanon (VI)

Die Lösung von 10 g (60,5 mMol) 1-Thia-4-chromanon und 9,4 g (60,5 mMol) Veratrumaldehyd in 150ml 96-proz. Äthanol wurde wie oben behandelt. Die Ausbeute betrug 14 g (75 % d. Th.). Das Rohprodukt schmolz bei 107 - 108°. Umkristallisation der gelben Substanz brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 110°.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_3S$	MG 312
Einwaage:	4,468 mg

Auswaagen:	11,307 mg CO ₂	und	2,187 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 69,06 %	H :	5,47 %
Berechnet:	C : 69,22 %	H :	5,13 %

8. 3-(3',4'-Methylendioxybenzyliden)-1-thia-4-chromanon(VII)

Die Lösung von 25 g (151 mMol) 1-Thia-4-chromanon und 22 g (151 mMol) Piperonal in 100 ml 96-proz. Äthanol wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift behandelt. Die Ausbeute betrug 37 g (83 % d. Th.) und schmolz bei 118 - 120°. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Diese Probe schmolz ebenfalls bei 118 - 120°.

Analyse:

C ₁₇ H ₁₂ O ₃ S	MG	296	
Einwaage:	4,592 mg		
Auswaagen:	11,529 mg CO ₂	und	1,683 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 68,52 %	H :	4,10 %
Berechnet:	C : 68,83 %	C :	4,05 %

9. 3-(3',4'-Methylendioxybenzyliden)-1-thia-4-chromanon-1,1-dioxid (XVI)

Die Lösung von 5,5 g (30,1 mMol) 1-Thia-4-chromanon-1,1-dioxid und 4,2 g (30,1 mMol) Piperonal in 50 ml 96-proz. Äthanol wurde wie oben behandelt. Die Ausbeute betrug 7,6 g (83 % d. Th.), der Schmelzpunkt 163 - 165°. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Die Probe schmolz bei 165 - 167°.

Analyse:

C ₁₇ H ₁₂ O ₅ S	MG	328	
Einwaage:	4,600 mg		
Auswaagen:	10,448 mg CO ₂	und	1,549 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 61,99 %	H :	3,76 %
Berechnet:	C : 62,21 %	H :	3,68 %

10. 3-(3',4'-Dimethoxybenzyliden)-7-methoxy-1-thia-4-chromanon (VIII)

Die Lösung von 5 g (25,8 mMol) 7-Methoxy-1-thia-4-chromanon und 4,5 g (25,8 mMol) Veratrumaldehyd in 70 ml 96 proz. Äthanol wurde wie oben behandelt. Die Ausbeute betrug 7,5 g (85 % d. Th.) und schmolz bei 103 - 105°. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt beträgt 103 - 105°.

Analyse:

C ₁₉ H ₁₈ O ₄ S	MG	342	
Einwaage:	4,810 mg		
Auswaagen:	11,817 mg CO ₂	und	2,338 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 67,05 %	H : 5,43 %	
Berechnet:	C : 66,75 %	H : 5,26 %	

11. 3-(3',4'-Methylenedioxybenzyliden)-7-methoxy-1-thia-4-chromanon (IX)

Die Lösung von 1,5 g (7,7 mMol) 7-Methoxy-1-thia-4-chromanon und 1,2 g (7,7 mMol) Piperonal in 25 ml 96-proz. Äthanol wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift behandelt. Die Ausbeute betrug 1,7 g (60 % d. Th.) und schmolz bei 126 - 129°. Umkristallisation aus Benzol brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 134 - 135°.

Analyse:

C ₁₈ H ₁₄ O ₄ S	MG	326	
Einwaage:	4,027 mg		
Auswaagen:	9,762 mg CO ₂	und	1,506 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 66,16 %	H : 4,46 %	
Berechnet:	C : 66,30 %	H : 4,30 %	

12. 2-Methyl-3-benzyliden-1-thia-4-chromanon (XV)

Die Lösung von 10 g (56 mMol) 2-Methyl-1-thia-4-chromanon und 5,9 g (56 mMol) Benzaldehyd in 100 ml 96-proz. Äthanol

wurde wie oben behandelt. Die Ausbeute betrug 10 g (68 % d. Th.) und schmolz bei 72 - 74°. Umkristallisation aus Methanol brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 76 - 77°.

Analyse:

$C_{17}H_{14}OS$	MG	266	
Einwaage:	3,900 mg		
Auswaagen:	10,907 mg CO_2	und	1,776 mg H_2O
Gefunden:	C : 76,32 %	H :	5,09 %
Berechnet:	C : 76,55 %	H :	5,27 %

13. 3-Cinnamyliden-1-thia-4-chromanon (LXVIII)

Die Lösung von 3,3 g (20 mMol) 1-Thia-4-chromanon und 2,6 g (20 mMol) Zimtaldehyd in 50 ml 96-proz. Äthanol wurde nach der allgemeinen Arbeitsmethode behandelt. Die Ausbeute betrug 4 g (73 % d. Th.) und schmolz bei 114-116°.

Analyse:

$C_{18}H_{14}OS$	MG	278	
Einwaage:	4,254 mg		
Auswaagen:	12,058 mg CO_2	und	1,982 mg H_2O
Gefunden:	C : 77,75 %	H :	5,21 %
Berechnet:	C : 77,74 %	H :	5,03 %

14. Bis-terephthaliden-3,3'-1-thia-4-chromanon (LXIX)

Die Lösung von 6,6 g (40 mMol) 1-Thia-4-chromanon und 2,6 g (20 mMol) Terephthalaldehyd in 50 ml 96-proz. Äthanol wurde wie oben behandelt. Die Ausbeute betrug 8 g (94 % d. Th.) und schmolz bei 216 - 218°. Umkristallisation aus Chloroform lieferte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 219 - 221°.

Analyse:

$C_{26}H_{18}O_2S_2$	MG	426
Einwaage:	4,492 mg	

Auswaagen:	11,834 mg CO ₂	und	1,772 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 72,90 %	H :	4,41 %
Berechnet:	C : 73,21 %	H :	4,23 %

15. 3-Benzyliden-1-selena-4-chromanon (XVII)

6 g (28,4 mMol) 1-Selena-4-chromanon und 3 g (28,4 mMol) Benzaldehyd wurden in 50 ml 96-proz. Äthanol gelöst, und die Lösung wie beschrieben behandelt. Die Ausbeute wog 4,5 g (67 % d. Th.). Das Produkt schmolz bei 93°. Umkristallisation aus Methanol brachte einen Schmelzpunkt von 100°. Schmelzpunkt Lit.²¹⁾ 101°.

II) Darstellung der Epoxide

a) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sulfidepoxide und für das Selenepoxid

Zur Suspension der Benzylidenverbindungen in Methanol gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 30-proz. Wasserstoffperoxid und wässrige 2n-Natronlauge und sorgt während der ersten 30 Minuten durch Kühlung mit Wasser dafür, daß die Reaktionstemperatur nicht über 30° ansteigt. Nun wird bei Raumtemperatur solange gerührt, bis die Suspension farblos geworden ist (2 - 48 Std.). Das Reaktionsprodukt wird dann abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

1. 3. α -Oxido-3-benzyl-1-thia-4-chromanon (XXII)¹⁴⁾

2. 3. α -Oxido-3-(4'-fluorbenzyl)-1-thia-4-chromanon (XXVI)

Die Suspension von 5 g (18,5 mMol) X in 50 ml Methanol wurde mit 10 ml wässrige 2n-NaOH und 10 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Nach 2 Stunden war die Epoxidierung beendet. Die Ausbeute betrug 5 g (94,5 d. Th.) und

schmolz bei 76 - 77°. Umkristallisation aus Methanol brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 76 - 77°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}O_2SF$	MG	286		
Gefunden:	C	: 67,40 %	H	: 3,86 %
Berechnet:	C	: 67,20 %	H	: 3,86 %

3. 3. α -Oxido-3-(4'-chlorbenzyl)-1-thia-4-chromanon (XXVII)

Zur Suspension von 3 g (10,5 mMol) XI in 35 ml Methanol und 10 ml Aceton wurden 10 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 6 ml wässrige 2n-NaOH gegeben. Nach 24 Stunden war die Suspension farblos. Die Ausbeute betrug 2,5 g (80 % d. Th.) und schmolz bei 124 - 125°. Zur Analyse wird aus Methanol umkristallisiert. Diese Probe schmolz bei 127 - 129°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}ClO_2S$	MG	298		
Einwaage:		4,058 mg		
Auswaagen:		9,487 mg CO_2	und	1,284 mg H_2O
Gefunden:	C	: 64,40 %	H	: 3,54 %
Berechnet:	C	: 64,50 %	H	: 3,69 %

4. 3. α -Oxido-3-(4'-nitrobenzyl)-1-thia-4-chromanon (XXVIII)

Die Suspension von 6 g (20 mMol) XII in 60 ml Methanol und 40 ml Aceton wurde mit 12 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 12 ml wässrige 2n-NaOH versetzt. Nach 48 Stunden war die Reaktion beendet. Die Ausbeute betrug 6,3 g (quantitativ). Umkristallisation aus Aceton brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 196 - 197°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}NO_4S$	MG	313		
Einwaage:		4,656 mg		
Auswaagen:		10,492 mg CO_2	und	1,478 mg H_2O
Gefunden:	C	: 61,50 %	H	: 3,55 %
Berechnet:	C	: 61,36 %	H	: 3,51 %

5. 3. α -Oxido-3-(2'-nitrobenzyl)-1-thia-4-chromanon (XXIX)

Zur Suspension von 1,5 g (5 mMol) XIV in 30 ml Methanol wurden 5 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 5 ml wässrige 2n-NaOH gegeben. Die Reaktion war nach 4 Stunden beendet. Die Ausbeute betrug 1,5 g (95 % d. Th.). Umkristallisation aus Essigester brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 146 - 147°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}NO_4S$	MG 313
Einwaage:	4,415 mg
Auswaagen:	9,917 mg CO_2 und 1,387 mg H_2O
Gefunden:	C : 61,30 % H : 3,51 %
Berechnet:	C : 61,36 % H : 3,51 %

6. 3. α -Oxido-3-(3',4'-dimethoxybenzyl)-1-thia-4-chromanon (XXIII)

Zur Suspension von 10 g (32 mMol) VI in 100 ml Methanol wurden 20 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 20 ml wässrige 2n-NaOH gegeben. Die Umsetzung war nach 2 Stunden beendet. Die Ausbeute wog 10 g (95 % d. Th.) und schmolz bei 137 - 138°. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Diese Probe hatte einen Schmelzpunkt von 137 - 138°.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_4S$	MG 328
Einwaage:	4,375 mg
Auswaagen:	10,559 mg CO_2 und 1,930 mg H_2O
Gefunden:	C : 65,87 % H : 4,93 %
Berechnet:	C : 65,85 % H : 4,87 %

7. 3. α -Oxido-3-(3',4'-methylenedioxybenzyl)-1-thia-4-chromanon (XXIV)

Die Suspension von 30 g (100 mMol) VII in 150 ml Metha-

nol wurde mit 30 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 30 ml wässrige 2n-NaOH versetzt. Nach 24 Stunden war die Epoxidierung beendet. Die Ausbeute betrug 31 g (98 % d. Th.). Umkristallisation aus Isopropanol brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 137 - 138°.

Analyse:

C ₁₇ H ₁₂ O ₄ S	MG	312	
Einwaage:		4,782 mg	
Auswaagen:	11,477 mg CO ₂	und	1,711 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 65,50 %	H :	4,00 %
Berechnet:	C : 65,46 %	H :	3,85 %

8. 3. α -Oxido-3-(3'.4'-dimethoxybenzyl)-7-methoxy-1-thia-4-chromanon (XXV)

Zur Suspension von 1 g (2,9 mMol) VIII in 20 ml Methanol wurden 2 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 2 ml wässrige 2n-NaOH gegeben. Die Reaktion war nach 2 Stunden beendet. Die Ausbeute betrug 1 g (97 % d. Th.) und schmolz bei 149 - 150°. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Diese Probe hatte einen Schmelzpunkt von 150 - 151°.

Analyse:

C ₁₉ H ₁₈ O ₅ S	MG	358	
Einwaage:		4,374 mg	
Auswaagen:	10,191 mg CO ₂	und	2,026 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 63,58 %	H :	5,18 %
Berechnet:	C : 63,70 %	H :	5,04 %

9. 3. α -Oxido-3-benzyl-2-methyl-1-thia-4-chromanon (XXX)

Zur Suspension von 15 g (56,5 mMol) XV in 120 ml Methanol wurden 20 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 20 ml wässrige 2n-NaOH gegeben. Nach kurzer Zeit verklumpt die Substanz und reagierte nach 24 Stunden durch. Die Ausbeute betrug 13 g (82 % d. Th.). Zur Analyse wurde aus Methanol

umkristallisiert. Diese Probe hatte einen Schmelzpunkt von 119 - 121°.

Analyse:

$C_{17}H_{14}O_2S$	MG	282	.
Einwaage:	3,967	mg	
Auswaagen:	10,490	mg CO_2	und 1,708 mg H_2O
Gefunden:	C :	72,17 %	H : 4,81 %
Berechnet:	C :	72,30 %	H : 4,96 %

10. 3. α -Oxido-3-benzyl-1-selena-4-chromanon (XXXI)

Zur Suspension von 4 g (13,5 mMol) XVII in 70 ml Methanol wurden 6 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 12 ml wässrige 2n-NaOH gegeben. Nach 6 Stunden war die Epoxidation abgeschlossen. Die Ausbeute betrug 3,9 g (93 % d. Th.). Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Diese Probe hatte einen Schmelzpunkt von 134 - 135°.

Analyse:

$C_{16}H_{12}O_2Se$	MG	315
Einwaage:	4,740	mg
Auswaagen:	10,637	mg CO_2 und 1,870 mg H_2O
Gefunden:	C :	61,24 % H : 4,41 %
Berechnet:	C :	60,98 % H : 3,82 %

b) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Sulfon- und Sulf-oxidepoxide

Unter Rühren wird die Suspension von Sulfidepoxid in Eisessig mit 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Beim Erwärmen geht die Substanz in Lösung. Es wird dann 10 bis 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert meist das Sulfonepoxid aus; wenn nicht, so muß man durch Anreiben mit Wasser die Kristallisation erzwingen. Hat die Kristallisation dann eingesetzt, so läßt man 1 - 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Das Reaktions-

produkt wird dann abgesaugt, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

1. 3. α -Oxido-3-benzyl-1-thia-4-chromanon-1.1-dioxid
(XXXII)¹⁴⁾

2. 3. α -Oxido-3-(4'-fluorbenzyl)-1-thia-4-chromanon-1.1-dioxid (XXXIII)

2,5 g (8,7 mMol) XXVI, 10 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 25 ml Eisessig wurden 10 min. unter Rückfluß erhitzt. Mit Wasser wurde das Sulfon ausgefällt. Die Ausbeute betrug 2,7 g (97 % d. Th.) und schmolz bei 152 - 154°. Umkristallisation aus Methanol brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 156 - 157°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}O_4SF$	MG	318		
Gefunden:	C	: 59,93 %	H	: 3,57 %
Berechnet:	C	: 60,40 %	H	: 3,46 %

3. 3. α -Oxido-3-(4'-chlorbenzyl)-1-thia-4-chromanon-1.1-dioxid (XXXIV)

8 g (27 mMol) XXVII, 25 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 25 ml Eisessig wurden 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Substanz löste sich dabei nicht. Die Ausbeute betrug 7,5 g (85 % d. Th.) und schmolz bei 199 - 201°. Zur Analyse wurde aus Essigester umkristallisiert. Die Probe hatte einen Schmelzpunkt von 203 - 205°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}O_4SCl$	MG	334.		
Einwaage:		4,426 mg		
Auswaagen:	9,324 mg CO_2	und	1,355 mg H_2O	
Gefunden:	C	: 57,49 %	H	: 3,42 %
Berechnet:	C	: 57,55 %	H	: 3,29 %

4. 3. α' -Oxido-(4'-nitrobenzyl)-1-thia-4-chromanon-1.1-dioxid (XXXVI)

3 g (9,6 mMol) XXVIII, 10 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 11 ml Eisessig wurden 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Ausbeute betrug 1 g (91 % d. Th.) und schmolz bei 194 - 195°. Zur Analyse wurde aus Aceton umkristallisiert. Die Probe schmolz bei 207 - 209°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}NO_6S$	MG	345
Einwaage:	4,486 mg	
Auswaagen:	9,340 mg CO_2 und	1,246 mg H_2O
Gefunden:	C : 55,82 %	H : 3,10 %
Berechnet:	C : 55,65 %	H : 3,19 %

5. 3. α' -Oxido-3-(2'-nitrobenzyl)-1-thia-4-chromanon-1.1-dioxid (XXXV)

1 g (3,2 mMol) XXIX, 3 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 3 ml Eisessig wurden 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Ausbeute betrug 1 g (91 % d. Th.) und schmolz bei 194 - 195°. Zur Analyse wurde aus Aceton umkristallisiert. Diese Probe schmolz bei 207 - 209°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}NO_6S$	MG	345
Einwaage:	4,285 mg	
Auswaagen:	8,848 mg CO_2 und	1,192 mg H_2O
Gefunden:	C : 55,35 %	H : 3,11 %
Berechnet:	C : 55,65 %	H : 3,19 %

6. 3. α' -Oxido-3-benzyl-2-methyl-1-thia-4-chromanon-1.1-dioxid (XXXVII)

4 g (14,2 mMol) XXX, 11 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 13 ml Eisessig wurden 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Ausbeute betrug 4 g (90 % d. Th.) und schmolz bei 152 -

154°. Umkristallisation aus Methanol brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 154 - 155°.

Analyse:

$C_{17}H_{14}O_4S$	MG 314	
Einwaage:	4,757 mg	
Auswaagen:	11,326 mg CO_2	und 2,019 mg H_2O
Gefunden:	C : 64,98 %	H : 4,75 %
Berechnet:	C : 64,93 %	H : 4,46 %

7. 3. α -Oxido-3-benzyl-1-thia-4-chromanon-1-oxid (XXXVIII)

13,5 g (50 mMol) XXII, 5,4 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid und 50 ml Eisessig wurden eine Stunde bei 70 - 80° gehalten. Die Ausbeute betrug 14 g (98 % d. Th.). Umkristallisation aus Methanol brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 160 - 162°.

Analyse:

$C_{16}H_{12}O_3S$	MG 284	
Einwaage:	4,106 mg	
Auswaagen:	16,213 mg CO_2	und 1,682 mg H_2O
Gefunden:	C : 67,88 %	H : 4,58 %
Berechnet:	C : 67,63 %	H : 4,22 %

Die Umsetzung von Epoxiden im flüssigen Chlorwasserstoff

1. 3-Hydroxy-3-(α -chlorbenzyl)-4-chromanon

In 25 ml flüssigem Chlorwasserstoff wurden bei -100° 2 g (7,95 mMol) 3. α -Oxido-3-benzyl-4-chromanon eingetragen. Das Epoxid löste sich mit goldgelber Farbe. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde die Kühlung (flüssiger Stickstoff - Äthanol) entfernt und der Chlorwasserstoff langsam abdestillieren lassen. Es blieb ein Rohprodukt zurück, das 1 g (44 % d. Th.) wog und bei 140 - 141° schmolz. Umkristallisation aus Essigester brachte eine Analysenpro-

be vom Schmelzpunkt $140 - 141^{\circ}$.

Analyse:

$C_{16}H_{13}O_3Cl$	MG	288		
Einwaage:	4,120	mg		
Auswaagen:	10,017	mg CO_2	und	1,583 mg H_2O
Gefunden:	C	: 66,35 %	H	: 4,30 %
Berechnet:	C	: 66,70 %	H	: 4,52 %

2. 3-Hydroxy-3-(α -chlorbenzyl)-1-thia-4-chromanon (LXIV)

In 25 ml flüssigen Chlorwasserstoff wurden bei -100° 1 g (3,96 mMol) XXII eingetragen. Das Epoxid löste sich mit roter Farbe. Nach etwa einer Stunde fiel eine farblose Festsubstanz aus. Die Reaktion war nach 2 Stunden beendet. Nach Abdestillieren des Chlorwasserstoffes blieben 1,1 g (88 % d. Th.) Rohprodukt zurück. Umkristallisation aus Methanol brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt $178 - 180^{\circ}$.

Analyse:

$C_{16}H_{13}O_2SCl$	MG	304		
Einwaage:	4,243	mg		
Auswaagen:	9,779	mg CO_2	und	1,547 mg H_2O
Gefunden:	C	: 62,90 %	H	: 4,08 %
Berechnet:	C	: 63,00 %	H	: 4,28 %

3. 3-Hydroxy-3-(α -chlor-3'.4'-dimethoxybenzyl)-1-thia-4-chromanon (LXX)

In 25 ml flüssigen Chlorwasserstoff wurden bei -100° 1 g (3 mMol) XXIII eingetragen. Das Epoxid löste sich mit roter Farbe. Die Reaktionszeit betrug eine Stunde. Nach Abdampfen des Chlorwasserstoffes blieben 1 g (90 % d. Th.) Rohprodukt zurück, das bei $160 - 162^{\circ}$ schmolz. Umkristallisation aus Essigester brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt $175 - 177^{\circ}$.

Analyse:

$C_{18}H_{17}O_4SCl$	MG 364		
Einwaage:	3,923 mg		
Auswaagen:	8,465 mg CO_2	und	1,564 mg H_2O
Gefunden:	C : 58,89 %	H :	4,46 %
Berechnet:	C : 59,30 %	H :	4,67 %

Oxidationsversuch von LXIV mit Chromtrioxid in Pyridin³⁰⁾

1,5 g (4,95 mMol) LXIV gelöst in 30 ml Pyridin wurden mit 1,5 g Chromtrioxid versetzt und bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Dabei wurde die Reaktionsmischung dunkelbraun. Nach dem Aufarbeiten erwies sich die erhaltene Verbindung als identisch mit der Ausgangsverbindung. (Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum)

Die Umsetzung von Epoxiden in Eisessig

1. 3.-Hydroxy-3-(α -acetoxy-3'.4'-dimethoxybenzyl)-1-thia-4-chromanon (LXXI)

2 g (6,1 mMol) XXIII wurden mit 7 ml Eisessig versetzt und kurz aufgeköcht. Dabei ging das Epoxid in Lösung. Beim Abkühlen kristallisierte dann Verbindung LXXI aus. Nach dem Abnutschen und Waschen mit Methanol betrug die Ausbeute des luftgetrockneten Produktes 2 g (85 % d. Th.). Umkristallisation aus Essigester brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 211 - 213°. Die Substanz sublimiert ab 200°.

Analyse:

$C_{20}H_{20}O_6S$	MG 388		
Einwaage:	3,878 mg		
Auswaagen:	8,807 mg CO_2	und	1,811 mg H_2O
Gefunden:	C : 61,98 %	H :	5,22 %
Berechnet:	C : 61,80 %	H :	5,15 %

2. 3-Hydroxy-3-(α -acetoxy-3'.4'-dimethoxybenzyl)-7-methoxy-1-thia-4-chromanon (LXXII)

2 g (5,6 mMol) XXV wurden mit 10 ml Eisessig versetzt. Es wurde kurz zum Sieden erhitzt, wobei das Epoxid in Lösung ging. Beim Abkühlen kristallisierte der größte Teil von LXXII aus. Der Rest wurde mit Wasser ausgefällt. Die Ausbeute betrug 1,8 g (77 % d. Th.). Zur Analyse wurde aus Essigester umkristallisiert. Diese Probe schmolz bei 185 - 186°.

Analyse:

C ₂₄ H ₂₂ O ₇ S	MG 418
Einwaage:	4,477 mg
Auswaagen:	9,914 mg CO ₂ und 2,085 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 60,43 % H : 5,33 %
Berechnet:	C : 60,40 % H : 5,26 %

Darstellung der Diketone

1. 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-benzo[b]thiepin-3.5-dion (XLIII)

a) nach Lit.¹⁴⁾

b) Durch Ringerweiterung in flüssigem Schwefeldioxid

4 g (15 mMol) XXII wurden in 50 ml flüssigem Schwefeldioxid bei -60° gelöst. Das Epoxid ging mit gelber Farbe in Lösung. Dann wurden 5 ml Bortrifluorid-Äther zugetropft, wobei die Farbe der Lösung nach orange umschlug. Die Reaktionstemperatur wurde zwei Stunden bei -60° gehalten, dann wurde das Schwefeldioxid langsam abdestillieren lassen. Der Rückstand wurde in 0,2 l kaltes Wasser eingegossen. Die abgeschiedene Schmiere kristallisierte mit Methanol durch. Die Ausbeute an farblosen XLIII betrug nach dem Umkristallisieren aus Methanol 3 g (75 % d. Th.) und schmolz bei 89 - 90°. Die Identität mit dem nach a) hergestellten XLIII ist durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum gesichert.

2. 4.-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-benzo[b]thiepin-3.5-dion-1.1-dioxid (XLV)¹⁴⁾

3. 4-(4'-Chlorphenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-benzo[b]thiepin-3.5-dion-1.1-dioxid (XLVII)

6 g (18 mMol) XXVII wurden portionsweise bei Raumtemperatur in 100 ml konz. Schwefelsäure eingetragen. Innerhalb von 20 Minuten ging das Epoxid mit roter Farbe in Lösung. Dann wurde die Reaktionsmischung langsam in Eiswasser eingerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Das Reaktionsprodukt wurde abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 5,5 g (91,5 % d.Th.). Umkristallisation aus Methanol brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 198 - 199°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}ClO_4S$	MG	334	
Einwaage:		4,843 mg	
Auswaagen:	10,155 mg CO_2	und	1,413 mg H_2O
Gefunden:	C : 57,23 %	H :	3,26 %
Berechnet:	C : 57,55 %	H :	3,29 %

4. 4-(4'-Fluorphenyl)-2.3.4.5-tetrahydro-benzo[b]thiepin-3.5-dion-1.1-dioxid (XLVI)

1 g (3,14 mMol) XXVI wurde langsam bei Raumtemperatur in 25 ml konz. H_2SO_4 eingetragen. Die goldgelbe Lösung wurde während der Reaktionszeit von 45 Minuten dunkelrot. Beim Einrühren in 0,4 l Eiswasser fiel ein leicht gelbes Produkt aus. Die Ausbeute betrug 0,7g (70 % d.Th.) und schmolz bei 150°. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Diese Probe schmolz bei 158 - 159°.

Analyse:

$C_{16}H_{11}O_4SF$	MG	318	
Gefunden:	C : 60,65 %	H :	3,62 %
Berechnet:	C : 60,40 %	H :	3,46 %

5. 2.4-Diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-benzo[b]oxepin-3.5-dion (XLII)

10 g (30,5 mMol) 2-Phenyl-3. α -oxido-3-benzyl-4-chromanon wurden bei Raumtemperatur in 200 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Kurz nachdem sich alles Epoxid gelöst hatte, wurde in Eiswasser eingegossen. Es flockte ein Niederschlag aus. Nachdem XLII abgenutscht, neutral gewaschen und getrocknet war, wog es 6 g (60 % d. Th.). Umkristallisation aus Methanol brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 143 - 145°.

Analyse:

$C_{22}H_{16}O_3$	MG	328	
Einwaage:	4,358	mg	
Auswaagen:	12,866	mg CO_2	und 1,984 mg H_2O
Gefunden:	C :	80,57 %	H : 5,09 %
Berechnet:	C :	80,45 %	H : 4,87 %

6. 2.6-Dimethyl-4-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-benzo[b]oxepin-3.5-dion (XLI)

5 g (17,9 mMol) 2.6-Dimethyl-3. α -oxido-3-benzyl-4-chromanon wurden bei 0° in 100 ml konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 30 Minuten hatte sich das Epoxid gelöst. Es wurde in Eiswasser eingegossen, in Chloroform aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Chloroforms blieb eine Schmirre zurück, die 4 g (80 % d. Th.) wog. (Isomerengemisch). Im Laufe von vier Tagen kristallisierte ein Isomeres aus. Die Kristalle wurden abgenutscht und mit Methanol gewaschen. Zur Analyse wurde aus Isopropanol umkristallisiert. Diese Probe schmolz bei 103 - 105°.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_3$	MG	280
Einwaage:	4,497	mg

Auswaagen:	12,721 mg CO ₂	und	2,414 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 77,20 %	H :	6,00 %
Berechnet:	C : 77,03 %	H :	5,72 %

7. 2-Methyl-4-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-benzo[b]thiepin-3.5-dion-1.1-dioxid (XLVIII)

5 g (16 mMol) XXXVII wurden bei Raumtemperatur portionsweise in 100 ml konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 15 Minuten wurde die dunkelrote Lösung in Eiswasser eingerührt. Dabei trat ein leichter Geruch nach Benzaldehyd auf. Der flockige Niederschlag wurde in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers blieb eine gelbe Schmiere zurück, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. (Isomeren-gemisch). Die Ausbeute betrug 3,5 g . Diese Schmiere konnte für weitere Umsetzungen verwendet werden.

Darstellung der Diacetate

1. 3.5-Diacetoxy-2.6-dimethyl-4-phenyl-benzo[b]oxepin (LII)

a) Aus Verbindung XLI mit Natriumacetat/Acetanhydrid

Zur Lösung von 1 g (3,6 mMol) XLI in 20 ml Acetanhydrid wurden 2 g wasserfreies Natriumacetat gegeben. Diese Reaktionsmischung wurde 5 Stunden bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde in 0,2 l Wasser von 60° eingegossen, wobei sich eine Schmiere abschied, die mit Methanol durchkristallisierte. Die Ausbeute betrug 0,5 g (39 % d. Th.) und schmolz bei 133 - 134°. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Diese Probe schmolz bei 134 - 135°.

b) Aus Verbindung XLI mit Acetanhydrid/Pyridin

Die Lösung von 1 g (3,6 mMol) XLI in 5 ml Pyridin und 5 ml

Acetanhydrid wurde 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurde ein 0,2 l Wasser von 60° eingerührt. Das ausgefallene Öl konnte mit Methanol durchkristallisiert werden. Die Ausbeute betrug 0,7 g (54 % d. Th.) und schmolz bei 132 - 133°. Die Verbindung erwies sich nach Mischschmelzpunkt 133 - 134° und IR-Spektrum als identisch mit der nach a) dargestellten Substanz.

Analyse:

$C_{22}H_{20}O_5$	MG	364	
Einwaage:	4,044	mg	
Auswaagen:	10,720	mg CO_2	und 2,089 mg H_2O
Gefunden:	C : 72,34 %	H : 5,78 %	
Berechnet:	C : 72,45 %	C : 5,49 %	

2. 3.5-Diacetoxy-2.4-diphenyl- benzo[b] oxepin (LIII)

a) Aus Verbindung XLII mit Natriumacetat/Acetanhydrid

1 g (3 mMol) XLII wurde in 25 ml Acetanhydrid gelöst und mit 2,5 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde 6 Stunden bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde dann in 0,3 l Wasser von etwa 60° eingegossen. Beim Abkühlen erstarrte das Reaktionsprodukt. Die Ausbeute betrug 1 g (80 % d. Th.). Sämtliche Umkristallisationsversuche blieben ohne Erfolg.

b) Aus Verbindung XLII mit Acetanhydrid/Pyridin

0,5 g (1,5 mMol) XLII wurden in 5 ml Pyridin und 5 ml Acetanhydrid gelöst und bei Raumtemperatur 2 Tage stehen lassen. Dann wurde in 0,3 l Wasser von etwa 60° eingegossen. Beim Abkühlen wurde das Öl fest. Die Ausbeute betrug 0,2 g (32 % d. Th.). Alle Umkristallisationsversuche schlugen fehl. Das IR-Spektrum erwies sich als identisch mit der unter a) dargestellten Verbindung.

Rückspaltung von LIII zum Diketon XLII

1 g (2,4 mMol) LIII und 2,5 g trockenes Kaliumcarbonat in 35 ml Methanol wurden 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Eingießen in 0,2 l 0,5n Schwefelsäure kristallisierte eine Substanz aus, die 0,5 g (63 % d. Th.) wog und bei 140 - 142° schmolz. Durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum wurde die Identität mit XLII gesichert.

3. 3.5-Diacetoxy-2-methyl-4-phenyl-benzo[b]thiepin-1.1-dioxid (LVI)

a) Aus Verbindung XLVIII mit Natriumacetat/Acetanhydrid
Die Mischung von 1 g (3,2 mMol) XLVIII, 2 g wasserfreiem Natriumacetat und 30 ml Acetanhydrid wurde 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde in 0,2 l Wasser von etwa 60° eingerührt. Das braune Öl konnte mit Methanol durchkristallisiert werden. Die Ausbeute betrug 1 g (78 % d. Th.) und schmolz bei 208 - 210°. Umkristallisation aus Essigester brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 212 - 213°. Die Verbindung sublimiert ab 170°.

b) Aus Verbindung XLVIII mit Acetanhydrid/Pyridin
Die Lösung von 1 g (3,2 mMol) XLVIII in 5 ml Pyridin und 5 ml Acetanhydrid blieb 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Beim Einrühren in 0,2 l Wasser von etwa 60° fiel eine Schmiere aus, die mit Methanol durchkristallisiert werden konnte. Die Ausbeute betrug 0,5 g (47 % d. Th.) und schmolz bei 210 - 211°. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum zeigten die Identität mit der nach a) dargestellten Verbindung.

Analyse:

C ₂₁ H ₁₈ O ₆ S	MG	398	
Einwaage:		4,253 mg	
Auswaagen:	9,892 mg CO ₂	und	1,743 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 63,48 %	H : 4,58 %	
Berechnet:	C : 63,35 %	H : 4,52 %	

Umlagerung der Sulfondiketone mit Natriumacetat/Acetanhydrid

1. 1-Phenyl-2a-acetyl-2.2a-dihydro-cyclobutadieno[3.4-b]thionaphthen-2-on-3.3-dioxid (LVIII)¹⁴⁾

2. 1-(4'-Chlorphenyl)-2a-acetyl-2.2a-dihydro-cyclobutadieno[3.4-b]thionaphthen-2-on-3.3-dioxid (LXXIII)

Die Mischung von 5 g (15 mMol) XLVII, 7 g Natriumacetat und 100 ml Acetanhydrid wurde 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde dabei dunkelbraun. Es wurde dann in 1 l Wasser von etwa 60° eingerührt. Beim Erkalten kristallisierte ein dreckig braunes LXXIII aus. Die Ausbeute betrug 2,5 g (37 % d. Th.). Umkristallisation aus Essigester brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 257 - 258°.

Analyse:

C ₁₈ H ₁₁ O ₄ SCl	MG	358		
Einwaage:		4,414 mg		
Auswaagen:		9,721 mg CO ₂	und	1,214 mg H ₂ O
Gefunden:	C	: 60,10 %	H	: 3,07 %
Berechnet:	C	: 60,40 %	H	: 3,07 %

3. 1-(4'-Fluorphenyl)-2a-acetyl-2.2a-dihydro-cyclobutadieno[3.4-b]thionaphthen-2-on-3.3-dioxid (LXXIV)

2,5 g (7,9 mMol) XLVI und 3,5 g wasserfreies Natriumacetat wurden mit 55 ml Acetanhydrid übergossen und 2,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte braune Reaktionsmischung wurde in 0,3 l Wasser von etwa 60° eingerührt. Beim Abkühlen kristallisiert LXXIV aus. Die Ausbeute betrug 2 g (74 % d. Th.). Umkristallisation aus Essigester brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 275 - 276°. Die Substanz sublimiert ab 200°.

Analyse:

C ₁₈ H ₁₁ O ₄ SF	MG	342		
Gefunden:	C	: 62,87 %	H	: 3,47 %
Berechnet:	C	: 63,10 %	H	: 3,22 %

Abbau von LVIII

1. 3-(α -Carbomethoxy-benzyliden)-2-acetyl-2.3-dihydro-benzo[b]thiophen-1.1-dioxid LIX

3 g (9,3 mMol) LVIII und 10 g trockenes Kaliumcarbonat wurden mit 100 ml Methanol übergossen und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde die Reaktionsmischung rotbraun. Es wurde dann in 0,3 l 0,5n-Schwefelsäure eingegossen. Nach Anreiben und Stehenlassen über Nacht fiel LIX kristallin aus. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser, dann mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute wog 2,5 g (75 % d. Th.). Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Diese Probe hatte einen Schmelzpunkt von 179 - 180°. Die Substanz sublimiert leicht.

Analyse:

C ₁₉ H ₁₆ O ₅ S	MG	356	
Einwaage:	4,949	mg	
Auswaagen:	11,575	mg CO ₂	und 2,131 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 63,83 %	H : 4,81 %	
Berechnet:	C : 64,02 %	H : 4,50 %	

2. 3-Benzyliden-2.3-dihydro-benzo[b]thiophen-1.1-dioxid (LX)

a) Aus Verbindung LIX

1 g (2,8 mMol) LIX wurde mit 20 ml wässriger 1n-Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei schied sich die Verbindung LX ab, die abgenutscht, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet 0,57 g (80,4 % d. Th.) wog. Umkristallisation aus viel Aceton brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 244 - 245°. Die Substanz sublimierte ab 180°.

b) Aus Verbindung LVIII

10 g (31 mMol) LVIII wurden in 80 ml Dioxan und 40 ml wäs-

seriger 2n-Natronlauge 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde in 1 l kaltes Wasser eingegossen, wobei sich ein Feststoff abschied, der abfiltriert und an der Luft getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 5 g (63 % d. Th.) und schmolz bei 230 - 235°. Umkristallisation aus Aceton brachte farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 241 - 243°. Die Substanz erwies sich nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum als identisch mit der unter a) dargestellten.

Analyse:

$C_{15}H_{12}O_2S$. MG 256

Einwaage: 4,603 mg

Auswaagen: 11,832 mg CO_2 und 1,921 mg H_2O

Gefunden: C : 70,15 % H : 4,67 %

Berechnet: C : 70,30 % H : 4,69 %

3. 2,3-Dihydro-benzo[b]thiophen-3-on-1,1-dioxid

1,5 g (3,9 mMol) LX wurden in 200 ml Methylenchlorid gelöst. In diese Lösung wurde bei -50° bis zur Blaufärbung Ozon eingeleitet.

Zur oxydativen Hydrolyse wurde dann mit 30 ml 90-proz. Ameisensäure und 15 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Diese Mischung wurde langsam auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abklingen der Reaktion wurden 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Methylenchloridphase wurde dann mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Methylenchlorids blieb ein Öl zurück, das rasch durchkristallisierte. Die Ausbeute wog 0,3 g (28 % d. Th.) und schmolz bei 128 - 129°. Der Mischschmelzpunkt mit der auf anderem Wege dargestellten Vergleichssubstanz⁴³⁾ betrug 132 - 133°, außerdem zeigte das IR-Spektrum die Identität beider Verbindungen.

Behandeln der Diketone mit Natriumalkoholat

1. 3-Benzyl-2-carboxy-benzo[b]thiophen (LXV)

0,7 g Natrium wurden in 50 ml absolutem Äthanol gelöst. In diese Lösung wurden 4 g (14,9 mmol) XLVIII eingetragen und die Reaktionsmischung 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei schied sich ein Feststoff ab, der nach dem Abkühlen zusammen mit der alkoholischen Lösung in 0,2 l Wasser gegossen wurde. Aus der wässrigen Lösung wurde dann durch Ansäuern mit verd. Salzsäure die Säure LXV ausgefällt. Nach dem Abnutschen, Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft wog die Ausbeute 3,5 g (88 % d. Th.). Umkristallisation aus Aceton brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 220 - 221°.

Analyse:

$C_{16}H_{12}O_2S$	MG	268	
Einwaage:	4,070 mg		
Auswaagen:	10,741 mg CO_2	und	1,622 mg H_2O
Gefunden:	C : 72,02 %	H :	4,46 %
Berechnet:	C : 71,73 %	H :	4,48 %

2. 3-Benzyl-2-carboxy-benzo[b]thiophen-1.1-dioxid (LXVI)

1 g Natrium wurde in 50 ml absolutem Äthanol gelöst. In diese Lösung wurden 2,5 g (8,3 mmol) XLV eingetragen und die Reaktionsmischung 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die dunkelbraune Lösung in 0,2 l Wasser gegossen und mit verd. Salzsäure stark angesäuert. Es kristallisierten dann 1 g (33 % d. Th.) der Verbindung LXVI aus. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Diese Probe hatte einen Schmelzpunkt von 141 - 142°.

Analyse:

$C_{16}H_{12}O_4S$	MG	300
Einwaage:	4,050 mg	

Auswaagen:	9,469 mg CO ₂	und	1,440 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 63,81 %	H :	3,97 %
Berechnet:	C : 64,00 %	H :	4,00 %

Bei obiger Umsetzung entstand auch in geringen Mengen LX:

Nach dem Eingießen der Reaktionslösung in Wasser blieb eine Verbindung ungelöst, sie wurde vor dem Ansäuern abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute wog 100 mg (4,6 % d. Th.) und schmolz bei 235 - 240°. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum brachten die Identität mit LX.

Thermische Behandlung der Diacetate

1. a) LIV in Xylol

0,5 g (1,4 mMol) LIV wurden in 25 ml trockenem Xylol 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Xylols blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, das mit Methanol durchkristallisiert werden konnte. Die Ausbeute betrug 0,2 g (44 % d. Th.) und hatte einen Schmelzpunkt von 130 - 132°. Die Substanz enthielt keinen Schwefel mehr und erwies sich nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum als identisch mit 1.3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin.

b) LIV in Diäthylenglykoldiäthyläther

3 g (8,5 mMol) LIV in 50 ml trockenem Diäthylenglykoldiäthyläther wurden 5 Stunden auf 140-150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die braune Lösung in 0,4 l kaltes Wasser eingerührt. Es kristallisierte langsam eine Substanz aus. Die Ausbeute wog 2 g (73,5 % d. Th.) und schmolz bei 133 - 135°. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum erbrachten die Identität mit 1.3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin.

2. a) LV in Xylol

1,5 g (3,9 mMol) LV wurden in 50 ml trockenem Xylol 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Xylols blieb ein Öl zurück, das mit Methanol durchkristallisierte. Die Ausbeute betrug 1,5 g und schmolz bei $142 - 145^{\circ}$. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum zeigten die Ausgangsverbindung LV an.

b) LV in Diäthylenglykoldiäthyläther

2 g (5,2 mMol) LV wurden in 50 ml trockenem Diäthylenglykoldiäthyläther 6 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Nach dem Eingießen in 0,4 l Wasser fiel eine Verbindung aus, die 1,5 g wog und bei $148 - 150^{\circ}$ schmolz. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum erbrachten die Identität mit der Ausgangsverbindung LV.

Photochemische Umwandlungen von XV, XXII, LIV und LV

1. XV in Benzol

1 g (3,8 mMol) wurden in 200 ml trockenem Benzol gelöst und in einem 2 l 3-Halskolben unter Rühren mit einer Quecksilberhochdrucklampe einen Tag bestrahlt. Die Lampe tauchte dabei nicht in die Lösung ein, sondern war über dem Flüssigkeitsspiegel angebracht. Die Temperatur der Lösung wurde durch Kühlen mit Wasser auf etwa 30° gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Benzol abgezogen. Es blieb ein braunes Öl (1 g) zurück, das die cis/trans Isomeren von Verbindung XV im Verhältnis 1:3 enthielt.

2. XXII in Benzol

3 g (11,2 mMol) XXII wurden in 300 ml trockenem Benzol gelöst und wie oben mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe 3 Tage bestrahlt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Benzol abgezogen und aus dem zurückbleibenden braunen Öl

kristallisierte über Nacht eine Verbindung aus. Die Ausbeute wog 1 g (50 % d. Th.) und schmolz bei 168 - 169°. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum erbrachten die Identität dieser Verbindung mit 3-Hydroxy-1-thia-4-chromon.

3. LIV in Benzol

1 g (2,8 mMol) LIV wurden in 200 ml trockenem Benzol gelöst und wie oben mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe 2 Tage bestrahlt. Nach Abziehen des Benzols blieb ein braunes Öl zurück, aus dem nach einigen Tagen eine Verbindung auskristallisierte. Sie wurde abgenutscht und mit Methanol gewaschen. Die Ausbeute wog 200 mg (40 % d. Th.) und schmolz bei 129 - 131°. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum erbrachten die Identität mit 1,3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin.

4. LV in Benzol

2 g (5,2 mMol) LV wurden in 400 ml trockenem Benzol gelöst und einen Tag wie oben mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Nach Abziehen des Benzols blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, das langsam durchkristallisierte. Die feste Verbindung wurde abgenutscht und mit Methanol gewaschen. Die Ausbeute wog 0,7 g (35 % d. Th.) und schmolz bei 198 - 200°. Umkristallisation aus Essigester brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 213 - 215°. IR-, Kernresonanzspektrum und Analysen bestätigen, daß die erhaltene Verbindung cis-1-Phenyl-2.7b-diacetoxy-2a.7b-dihydrocyclobutadieno[3.4-b]thionaphthen-3.3-dioxid (LXI) ist.

Analyse:

$C_{20}H_{16}O_6S$	MG	384	
Einwaage:		4,647 mg	
Auswaagen:	10,651 mg CO_2	und	1,659 mg H_2O
Gefunden:	C : 62,55 %		H : 3,99 %
Berechnet:	C : 62,50 %		H : 4,16 %

Die Behandlung von LXI mit Natriumacetat in Acetanhydrid

Die Mischung von 0,3 g (0,78 mMol) LXI, 0,75 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 ml Acetanhydrid wurde 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde in 0,2 l Wasser von etwa 60° eingerührt. Beim Erkalten fiel ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Die Ausbeute betrug 0,15 g (quantitativ) und schmolz bei 240 - 242°. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum erbrachten die Identität mit Verbindung IX.

Versuche mit den Sulfoxid-Verbindungen

1. Zur Ringerweiterung von XXXVIII

a) mit konz. Schwefelsäure

2,5 g (8,8 mMol) XXXVIII wurden bei -15° in 100 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Die dunkelrote Lösung blieb 10 Minuten bei dieser Temperatur stehen und wurde dann in 0,3 l Eiswasser eingerührt. Dabei fiel ein braunroter, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet 1,5 g (95 % d. Th.) wog. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol hatte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 169 - 170°. Mischschmelzpunkt und der Vergleich der IR-Spektren erbrachte die Identität mit dem auf andere Weise dargestellten 3-Hydroxy-1-thia-4-chromon⁵²).

b) mit Bortrifluorid-Äther

2 g (7 mMol) XXXVIII wurden durch gelindes Erwärmen in 20 ml trockenem Benzol gelöst. In diese Lösung wurden dann 5 ml Bortrifluorid-Äther eingetragen. Nach kurzer Zeit fiel ein sehr unbeständiges Bortrifluoridaddukt aus. Bei 70° wurde die Suspension langsam rot und nach zwei Stunden war der

Farbstoff in Lösung gegangen. Zur Aufarbeitung wurde mit 100 ml Äther verdünnt und mit Wasser neutral gewaschen. Die Benzol-Äther-Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb eine Schmiere zurück, die mit wenig Aceton durchkristallisierte. Die Ausbeute betrug 0,7 g (56 % d. Th.) und schmolz bei 168 - 170°. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum erbrachten die Identität mit der unter a) dargestellten Verbindung.

c) XXXVIII in flüssigem Chlorwasserstoff

1 g (3,5 mMol) XXXVIII wurde bei -100° in 25 ml flüssigem Chlorwasserstoff gelöst. Das Epoxid ging mit roter Farbe in Lösung. Nach 3 Stunden wurde Chlorwasserstoff abgezogen und es blieb eine gelbe Schmiere zurück, aus der mit Methanol 0,2 g (16 % d. Th.) einer Verbindung auskristallisierten, die bei 167 - 169° schmolz und sich durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrenvergleich als identisch mit den unter a) und b) dargestellten Verbindungen erwies.

2. Oxydation von XXXVIII zu XXXII

2 g (7 mMol) XXXVIII wurden mit 20 ml Eisessig und 0,4 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid übergossen und 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit wenig Wasser angerieben. Es fiel eine farblose Verbindung aus, die 1,8 g (85 % d. Th.) wog und bei 150 - 152° schmolz. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum erbrachten die Identität mit XXXII.

3. 5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-benzo[b]thiepinon-(3)-1-oxid (XLIX)

1 g (3,2 mMol) 5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-benzo[b]thiepinon-(3) wurden in 3 ml Eisessig durch Erwärmen gelöst. In die heiße Lösung wurden langsam 0,4 ml (3,2 mMol) 30-proz. Wasserstoffperoxid⁵⁹⁾ eingetragen. Es wurde 2 Minuten unter Rückfluß erhitzt und dann abkühlen lassen.

Beim Abkühlen kristallisierte XLIX als farblose Verbindung aus. Die Ausbeute wog 1 g (95 % d. Th.) und hatte einen Schmelzpunkt von 132 - 133°. Zur Analyse wurde aus Methanol umkristallisiert. Diese Probe schmolz unter Zersetzung bei 133 - 134°.

Analyse:

$C_{18}H_{14}O_4S$	MG 326
Einwaage:	3,876 mg
Auswaagen:	9,393 mg CO_2 und 1,525 mg H_2O
Gefunden:	C : 66,14 % H : 4,40 %
Berechnet:	C : 66,35 % H : 4,29 %

4. Behandeln von XLIX mit Acetanhydrid/Pyridin

0,4 g (1,2 mmol) XLIX wurden in 2,5 ml Pyridin und 2,5 ml Acetanhydrid gelöst. Die Lösung blieb 7 Stunden bei Raumtemperatur stehen, dann wurde in 0,2 l Wasser von etwa 60° eingerührt. Dabei fiel ein braunes Öl an, das mit Methanol durchkristallisiert werden konnte. Die Ausbeute betrug 0,2 g (51 % d. Th.) und schmolz bei 130 - 132°. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum erbrachte die Identität mit 1,3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin.

5. 2-(ω -Phenyl-acetyl)-phenylsulfinylelessigsäure (L)

0,4 g (1,2 mmol) XLIX und 1,4 g trockenes Kaliumcarbonat wurden mit 15 ml Methanol überschichtet und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs hellbraune Reaktionsmischung wurde rotbraun. Nach Eingießen in 0,3 l 0,5n-Schwefelsäure fiel über Nacht ein farbloser, flockiger Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute wog 0,2 g (54 % d. Th.) und schmolz bei 162 - 163°. Umkristallisation aus Methanol brachte eine Analysensubstanz vom Schmelzpunkt 162 - 163°.

Analyse:

$C_{16}H_{14}O_4S$	MG 302
--------------------	--------

Einwaage:	4,261 mg		
Auswaagen:	9,892 mg CO ₂	und	1,731 mg H ₂ O
Gefunden:	C : 63,36 %	H :	4,54 %
Berechnet:	C : 63,60 %	H :	4,53 %

Versuche zur Darstellung von 2-Methyl-4-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-benzo[b]thiepin-3.5-dion (LXXV)

1. Reaktion von XXX in konz. Schwefelsäure

8 g (28,4 mMol) XXX wurden in 100 ml konz. Schwefelsäure bei -10° gelöst. Nach 5 Minuten wurde die rote Lösung in Eiswasser eingegossen. Die ausgefallene Schmiere wurde in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde dann mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers blieben 5 g eines gelben Öles zurück, das nach dem Kernresonanzspektrum Benzaldehyd, 3-Hydroxy-2-methyl-1-thiachromon und ein Isomerengemisch von LXXV im ungefähren Verhältnis 1:1:1 enthielt. Verbindung LXXV konnte nicht isoliert werden.

2. Reaktion von XXX mit Bortrifluorid-Äther

Die Lösung von 5 g (17,8 mMol) XXX in 100 ml trockenem Benzol wurde mit 10 ml Bortrifluorid-Äther versetzt und bei Raumtemperatur 2 Stunden stehengelassen. Zur Aufarbeitung wurde mit 250 ml Äther verdünnt und mit Wasser neutral gewaschen. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers blieb ein braunes Öl zurück, das 4,5 g wog und Benzaldehyd, 3-Hydroxy-2-methyl-1-thiachromon sowie das Isomerengemisch LXXV im ungefähren Verhältnis 2:2:1 enthielt.

Reduktion von LXXVI

3-Hydroxy-5-acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-benzo[b]thiepin
3,1 g (10 mMol) LXXVI und 0,49 g (12 mMol) Natriumboratan wurden mit 30 ml Isopropanol und 3 ml Wasser übergossen und bei Raumtemperatur 15 Stunden gerührt. Nach etwa 10 Minuten erhielt man eine gelbbraune Lösung. 20 Minuten später trat wieder eine Trübung ein. Bei Reaktionsende war die Suspension farblos. Es wurde mit 100 ml Wasser verdünnt und nach etwa 5 Stunden der kristalline Niederschlag abfiltriert. Das an der Luft getrocknete Produkt wog 2,9 g (93 % d. Th.) und schmolz bei 135 - 138°. Umkristallisation aus Äthanol brachte eine Analysenprobe vom Schmelzpunkt 140 - 141°.

Analyse:

$C_{18}H_{16}O_3S$	MG	312
Einwaage:		4,619 mg
Auswaagen:	11,738 mg CO_2	und 2,087 mg H_2O
Gefunden:	C : 69,35 %	H : 5,05 %
Berechnet:	C : 69,20 %	H : 5,13 %

Versuche zur Synthese von Thia-brasilin

1. 3.4-Dihydroxy-7-methoxy-3-(3'.4'-dimethoxybenzyl)-1-thiachroman

7,5 g (21 mMol) XXV wurden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst. In diese Lösung wurden portionsweise 6 g Lithiumalanat eingetragen. Anschließend wurde dann noch 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Lithiumalanat mit Methanol zersetzt. Dann wurde mit Äther verdünnt und mit Wasser neutral gewaschen. Die ätherische Schicht wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers blieb ein braunes Öl zurück, das

nicht durchkristallisiert werden konnte. (Isomerengemisch). Es wog 7 g und wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.

2. 1-Thia-brasilintrimethyläther (LXII)

17 g (47 mMol) nach 1. gewonnenen Öles wurden in 250 ml Eisessig gelöst und mit 7 ml 70-proz. Perchlorsäure versetzt. Bei Zugabe der Perchlorsäure nahm die Lösung eine dunkelrote Färbung an. Die Reaktionsmischung blieb eine Stunde bei Raumtemperatur stehen und wurde dann in 1,5 l Wasser eingegossen. Dabei fiel eine rote Substanz aus. Nach dem Abnutschen, Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft wog sie 13,5 g (83,5 % d. Th.). Umkristallisation aus Essigester brachte eine farblose Analysenprobe vom Schmelzpunkt 150 - 151°.

Analyse:

$C_{19}H_{20}O_4S$	MG	344	
Einwaage:		4,125 mg	
Auswaagen:	9,971 mg CO_2	und	2,079 mg H_2O
Gefunden:	C : 65,97 %	H : 5,64 %	
Berechnet:	C : 66,30 %	H : 5,82 %	

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) JUPAC - 1957 - Regeln für die Nomenklatur in der organischen Chemie, ref. in J. Amer. chem. Soc. 82, 5545 (1960)
- 2) Aromaticity an international symposium held at Sheffield on 6th - 8th July 1966
The Chemical Society Burlington House, London, W. 1
- 3) W. LÜRKEN u. E. MÜLLER, Oxepane und 1,4-Dioxepane mit Acetalstruktur sowie analoge ungesättigte Systeme
Houben - Weyl, Methoden der organischen Chemie, vierte Auflage, Band 6/4, Seite 475. Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- 4) H. HOFMANN, Angew. Chem. 77, 864 (1965)
- 5) H. PRINZBACH, M. ARQUELLES u. E. DRUCHREY, Angew. Chem. 78, 1057 (1966)
- 6) K. DIMPOTH, W. KINZEBACH u. M. SOYKA, Chem. Ber. 99, 2351 (1966)
- 7) W.M. PARHAM u. R. KONCOS, J. Amer. Soc. 83, 4034 (1961)
Auf Grund meiner Versuche mit Verbindung LIV darf angenommen werden, daß die Autoren tatsächlich 3-Chlorbenzo[b]thiepin erhalten haben. Bei den Versuchsbedingungen trat wie bei Verbindung LIV erst Ringverengung nach $7 \rightarrow 6 + 3$, dann Eliminierung von Schwefel zum Naphthalinderivat ein.
- 8) V.J. TRAYNELIS u. I.R. LIVINGSTON, J. org. Chemistry 29, 1092 (1964)
- 9) W.E. PARHAM u. M.D. BHARZAR, J. org. Chemistry 29, 1575 (1964)

- 10) E.K. FIELDS u. S. MEYERSON, Chemical Communications [London] 1966, 708
- 11) H. HOFMANN u. H. WESTERNACHER, Angew. Chem. 78, 980 (1966)
- 12) W.E. TRUCE u. F.J. LOTSPEICH, J. Amer. chem. Soc. 78, 848 (1956)
- 13) V.J. TRAYNELIS u. R.F. LOVE, J. org. Chemistry 26, 2728 (1961)
- 14) Diplomarbeit H. WESTERNACHER, Univ. Erlangen 1966
- 15) O. DANN u. H. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. 667, 116 (1963)
- 16) S.G. POWELL, J. Amer. chem. Soc. 42, 2708 (1923)
- 17) O. DANN u. H. HOFMANN, Chem. Ber. 95, 1446 (1962)
- 18) P. PFEIFFER u. E. DÖRING, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 279 (1938)
- 19) A. SCHÖNBERG u. E. SINGER, Chem. Ber. 94, 241 (1961)
Die Verbindung wird besser analog 17) dargestellt.
- 20) H. de DIESBACH u. H. KRAMER, Helv. Chim. Acta 28, 1399 (1945)
- 21) M. RENSON, Bull. Soc. Chim. Belges 73, 483 (1964)
Die Verbindung wird besser analog 14) dargestellt.
- 22) Die Umrechnung der τ -Werte erfolgte nach der Regel von SHOOLERY
vgl. H. SUHR, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer - Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1965
- 23) Die beschriebenen Benzyliden-Verbindungen lassen sich im Prinzip auch durch alkalische Kondensation darstellen.
- 24) E. WEITZ u. A. SCHEFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2327 (1921)

- 25) O. DANN u. H. HOFMANN, Chem. Ber. 98, 1498 (1965)
- 26) unveröffentlichte Versuche von H. HOFMANN
- 27) Diplomarbeit G. SALBECK, Univ. Erlangen 1967
- 28) S. O'CONNOR, W.J. O'SULLIVAN, E.M. PHILBIN u.
C.P. LILLYA, Chem. and Ind. 1966, 1925
- 29) Varian spectra catalog, Varian associates Paolo Alto,
Calf.
- 30) G.J. POOS, G.E. ARTH, R.E. BEYLER u. L.H. SARETT,
J. Amer. chem. Soc. 75, 422 (1952) und zwar Seite 427
- 31) Dreiding-Modelle der Firma BÜCHI Flawil, Schweiz
- 32) K. SCHAFFNER, Photochemische Umwandlungen ausgewählter
Naturstoffe, L. ZECHMEISTER, Fortschritte der Chemie
organischer Naturstoffe, Springer-Verlag Wien - New
York. Band 22, (1964)
- 33) F. ARNDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1279 (1923)
- 34) T. TSUJI, Tetrahedron Letters [London] 1966, 2413
- 35) E.S. GOULD, Mechanismus und Struktur in der organischen
Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., zweite Auf-
lage, 1964
- 36) Habilitationsschrift H. HOFMANN Univ. Erlangen 1966
- 37) B. EISTERT u. H. SELZER, Chem. Ber. 96, 1234 (1963)
- 38) R.E. ROSENKRANZ, K. ALLNER, R. GOOD, W. v. PHILIPSBORN
u. C.H. ENGSTER, Helv. chim. Acta 46, 1259 (1963)
- 39) R.B. WOODWARD u. R. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. 87,
395, 2046, 2511, 4388, 4389 (1965)
- 40) A. SCHÖNBERG, Äthylensulfide, Houben - Weyl, Methoden
der organischen Chemie, vierte Auflage, Band 9, Seite
149, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

- 41) E. VOGEL, W.A. BÖLL u. H. GÜNTHER, Tetrahedron Letters [London] 1965, 609
- 42) H. GÜNTHER, Tetrahedron Letters [London] 1965, 4085
- 43) F. ARNDT, A. KIRSCH u. P. NACHTWEY, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1078 (1926)
- 44) Y. MAZUR u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 86, 5208, 5213 (1964)
- 45) Eine solche Umlagerung wurde an einem 2.3-Dihydro-oxepin beobachtet.
L.A. PAQUETTE, J.H. BARRETT, R.P. SPITZ u. R. PITCHER, J. Amer. chem. Soc. 87, 3417 (1965)
- 46) G.F. FREEGUARD u. L.H. LONG, Chem. and Ind. 1964, 1582
- 47) W.E. PARHAM u. L.D. HUESTIS, J. Amer. chem. Soc. 84, 813 (1962)
- 48) Geschenk der Farbenfabriken Bayer Leverkusen, für das ich mich herzlich bedanke.
- 49) Lit. 17) Fußnoten 18 und 19
- 50) O. DANN, G. VOLZ u. O. HUBER, Liebigs Ann. Chem. 587, 16 (1954)
- 51) A. LÖWENBEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1515 (1924)
- 52) F. ARNDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1269 (1923)
- 53) F. ARNDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1626 (1925)
- 54) SAE-LEE CHU, WEN-HWA CHYAN u. CHI-CHIEK CHANG, Hua Hsueh Hsueh Pao 22, 371 (1956) C.A. 11044b (1958)
- 55) F. KROLLPFEIFFER, H. SCHULTZE, E. SCHLUMBOHM, u. E. SOMMERMEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1654 (1925)
- 56) K. NAKANISHI, Infrared absorption spectroscopy - practical - , Holden-Day, Inc. , San Francisco

- 57) G. HESSE u. E. BAYER, Z. Naturforsch. 19b, 875 (1964)
- 58) Organikum, von einem Autorenkollektiv der Technischen Universität Dresden, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964
- 59) Für diese Reaktion wurde eine Gehaltsbestimmung des wässrigen Wasserstoffperoxids vorgenommen.

Lebenslauf

Am 4. Juni 1939 wurde ich, Helmut Westernacher, als Sohn des Rektors Emil Westernacher und seiner Ehefrau Marie, geb. Hochtanner, in KirCHFarrnbach geboren. Dort besuchte ich die Volksschule und trat nach der fünften Klasse in die Oberrealschule von Neustadt an der Aisch über, an der ich 1960 das Abitur machte. Vom 1. Oktober 1960 bis 31. Dezember 1961 leistete ich meinen Wehrdienst ab. Im Januar 1962 begann ich das Chemiestudium an der Universität Erlangen-Nürnberg. Die Chemikerdiplomvorprüfung legte ich im Juni 1964 ab und das Diplom erhielt ich im Juli 1966. Anschließend begann ich unter der Leitung von Univ. Doz. Dr. H. Hofmann mit der praktischen Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 2 29 90
